



TITLE:

# メスバウアー効果による磁性材料の研究( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

西原, 美一

---

CITATION:

西原, 美一. メスバウアー効果による磁性材料の研究. 京都大学, 1979, 工学博士

ISSUE DATE:

1979-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r3848>

RIGHT:

# メスバウアー効果による磁性材料の研究

西 原 美 一

## 目 次

第1章 序論 .....	1
第1.1節  メスbauer効果 .....	1
第1.2節  磁性研究の概況 .....	2
第1.3節  本研究の目的 .....	3
参考文献 .....	3
第2章  メスbauer分光 .....	5
第2.1節  メスbauer効果 .....	5
2.1.1  メスbauer効果 .....	5
2.1.2  無反跳分率 .....	6
2.1.3  吸収断面積と線幅 .....	7
2.1.4  2次ドップラーシフト .....	8
第2.2節  超微細相互作用 .....	8
2.2.1  アイソマーシフト .....	9
2.2.2  四極子分裂 .....	9
2.2.3  磁気的分裂 .....	10
第2.3節  測定法 .....	11
2.3.1 $\gamma$ 線源 .....	11
2.3.2  スペクトロメータ .....	13
2.3.3  クライオスタット .....	14
第2.4節  コンピュータによるメスbauerスペクトルの解析 .....	16
2.4.1  はじめに .....	16
2.4.2  計算の方法 .....	16
2.4.3  ローレンツ形吸収線に分解するプログラム .....	17
2.4.4  理論スペクトルを実験スペクトルに合わせるプログラム .....	22
2.4.5  内部磁場の分布を求めるプログラム .....	25
参考文献 .....	26
第3章  オーソフェライトクロマイト混晶 $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ .....	28
第3.1節  序 .....	28
第3.2節  実験結果 .....	29
3.2.1  試料 .....	29
3.2.2 $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ の室温でのメスbauerスペクトル .....	29

3.2.3	$^{57}\text{Fe}$ の内部磁場の温度変化	34
第3.3節	実験結果の解析	36
3.3.1	内部磁場の温度変化	36
3.3.2	Néel 温度の Cr 濃度依存性	39
3.3.3	低温における内部磁場	39
3.3.4	低温における内部磁場の Cr 濃度による変化	41
第3.4節	考察	42
3.4.1	超交換相互作用の大きさ	42
3.4.2	超交換相互作用 $J_{\text{Fe-Cr}}$ の符号	42
3.4.3	低温におけるスピンの縮み	44
第3.5節	結論	45
	参考文献	45
第4章	Fe および Sn を含む $\beta\text{-Mn}$ 合金	47
第4.1節	序	47
第4.2節	実験結果と解析	48
4.2.1	試料	48
4.2.2	$^{57}\text{Fe}$ のメスバウアースペクトル	48
4.2.3	$^{57}\text{Fe}$ の内部磁場	53
4.2.4	$^{119}\text{Sn}$ のメスバウアースペクトル	54
4.2.5	$^{119}\text{Sn}$ の内部磁場	56
第4.3節	考察—— $\beta\text{-Mn}$ 合金の反強磁性	58
4.3.1	d 電子数の効果	58
4.3.2	格子膨張の効果	60
第4.4節	結論	62
	参考文献	62
第5章	$\text{Zr}(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$	64
第5.1節	序	64
第5.2節	実験結果	64
5.2.1	Curie 温度と自発磁化	64
5.2.2	メスバウアー効果	65
第5.3節	考察—— $\text{ZrZn}_2$ 中の Fe の磁気モーメント	66
第5.4節	結論	68
	参考文献	68



第6章	パイライト型化合物	69
第6.1節	序	69
6.1.1	パイライト型化合物	69
6.1.2	メスbauer効果によるパイライト型化合物の研究	70
6.1.3	この研究の目的	71
第6.2節	実験結果と解析	74
6.2.1	試料	74
6.2.2	$^{57}\text{Fe}$ の室温でのスペクトル	75
6.2.3	$\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 中の $^{57}\text{Fe}$ のスペクトル	79
6.2.4	$\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$ 中の $^{57}\text{Fe}$ のスペクトル	84
6.2.5	$\text{CoSe}_2$ 中の $^{57}\text{Fe}$ のスペクトル	87
6.2.6	$\text{MnTe}_2$ 中の $^{125}\text{Te}$ のスペクトル	89
第6.3節	考察	92
6.3.1	2価の低スピン状態における Fe のアイソマーシフト	92
6.3.2	パイライト型化合物中の $^{57}\text{Fe}$ の四極子分裂	96
6.3.3	$\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{S}_2$ の電気抵抗とメスbauerパラメータ	98
6.3.4	$\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ の磁気構造	99
6.3.5	$\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$ の微視的性質	102
6.3.6	$\text{MnTe}_2$ の磁気構造	104
第6.4節	結論	105
	参考文献	105
第7章	非晶質 GdCo 系スパッタ膜	109
第7.1節	序	109
第7.2節	再スパッタの微視的機構	110
7.2.1	実験結果	110
7.2.2	環境選択性再スパッタ効果	113
第7.3節	環境選択性再スパッタ効果による原子対分布の異方性	113
7.3.1	2元合金系	114
7.3.2	3元合金系	118
第7.4節	考察——GdCo 系スパッタ膜の磁気異方性	123
7.4.1	GdFe および GdCo	123
7.4.2	GdCoMo および GdCoCu	124
7.4.3	熱処理効果	125
第7.5節	結論	126
	参考文献	127

第8章 結論 .....	130
謝 辭 .....	133
付 録 .....	134

# メスbauer効果による磁性材料の研究

西 原 美 一

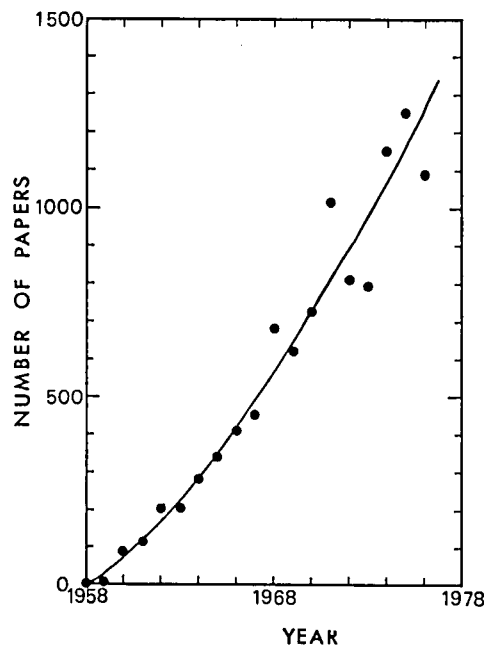
## 第1章 序 論

### 第1.1節 メスbauer効果

原子核からの $\gamma$ の放出およびその吸収が、固体中では反跳なしで生ずるということが1958年 Mössbauer により発表された<sup>1)</sup>。その後、このメスbauer  $\gamma$ 線の線幅が非常に鋭いもので、超微細相互作用を分解することができるということがわかる<sup>2)</sup>とともに、実験研究の新手法として急速に自然科学のあらゆる分野で使われはじめた。物理、化学、生物の研究のみならず冶金学、地質学、鉱物学、美術などのさまざまな問題の解明に幅広く利用され、メスbauer効果発見後の20年の歴史はこの手段が自然科学および技術の分野で非常に有力な研究手段であることを証明してきた。1958年から1976年までに発表されたメスbauer効果に関する論文数<sup>3)</sup>の各年毎の変化は第1.1図のようになる。発表論文数は年々急速に増加し、自然科学および技術分野でのメスbauer効果の重要性が示されている。まだまだ飽和する傾向は見られず、1978年には1,400を越えると思

想される。この結果は、メスbauer分光ロスコピーは今後ますます広範に利用され、もっとも一般的な研究手段となる可能性のあることを示していると考えられる。

メスbauer効果の最も重要な特徴は、メスbauer  $\gamma$ 線のエネルギー幅が非常に鋭いもので、吸収体中の原子核のエネルギー位置を非常に高い精度で決めることができるということである。核のエネルギー位置を変える重要な相互作用の一つは超微細相互作用である。超微相互作用は、原子核と核のまわりの電荷および電子スピンとの相互作用であり、電子および電子スピンの分布につい



第1.1図 メスbauer効果が発表された1958年から1976年までの、メスbauer効果に関する論文数の年ごとの変化。

ての情報を与える重要な相互作用である。メスbauer効果によりこの超微細相互作用を観測することが可能になったため、たくさんの新しい情報が得られるようになった。

磁性体の研究にとって重要な核の位置での内部磁場による核準位の分裂の大きさは、核スピン $\frac{1}{2}$ で磁気モーメント $\sim 1\mu_N$ の核準位に $\sim 150\text{kOe}$ の内部磁場が作用するとしたとき、 $\sim 10^{-6}\text{eV}$ ( $4E$ )である<sup>4)</sup>。したがって、放出 $\gamma$ 線エネルギーを $\sim 10\text{keV}(E_0)$ とすると、 $10^{-10}$ 以上のエネルギー分解能( $4E/E_0$ )が必要である。このため、メスbauer効果が発見されるまでは、このような核の分裂準位間の差を $\gamma$ 線共鳴吸収で観測することは不可能であろうと考えられていた。ところが、無反跳 $\gamma$ 線の線幅が $\sim 10^{-8}\text{eV}$ であることおよび放出 $\gamma$ 線のエネルギーをドップラースhiftさせることによりこの分裂準位の差を簡単に測定できることが明らかになり、メスbauerアースペクトロスコピーは磁性体研究の有力な手段となった。現在、メスbauer効果の最もよく使われる応用の一つが、内部磁場の測定による物質の磁氣的性質の研究である。核種としては $^{57}\text{Fe}$ が最もよく使われている。 $^{57}\text{Fe}$ がよく使われるのはつぎのような理由による<sup>4)</sup>。

1. Feが多くの物理的技術的に興味ある磁性体の構成元素である。
2. Feが構成元素でない場合、その物質の基本的性質をそこなうことなしに、少量の $^{57}\text{Fe}$ または $^{57}\text{Co}$ を添加することが可能なことが多い。
3.  $^{57}\text{Fe}$ の共鳴準位間のエネルギーが $14.4\text{keV}$ と低く、室温以上でも共鳴吸収がたやすく測定できる。
4. 励起準位の寿命が $\sim 10^{-7}\text{sec}$ と長いので、完全に分裂した磁気分裂スペクトルが測定できることが多い。
5. 線源 $^{57}\text{Co}$ の半減期が270日と長いので取り扱いやすい。

この他に室温でもたやすく共鳴吸収が観測でき、かつ線源の半減期が長い核種として $^{119}\text{Sn}$ 、 $^{151}\text{Eu}$ などがあり、メスbauerアースペクトロスコピーは今後も物質の磁性を徹底的に解明する手段として重要な役割りを果たすと考えられる。

## 第1.2節 磁性研究の概況

磁性材料の応用分野は、古くから使用されている磁心や永久磁石材料から最近発表された<sup>5)</sup>磁気バブルドメイン材料まで、エレクトロニクスの進歩とともにしだいに広がりつつある。また、磁性に対するわれわれの理解もかなり深まってきている。しかし、まだ未解決の問題は多い。

磁性のモデルとしてよく知られているものに、局在スピン模型と遍歴電子模型がある。局在スピン模型はハロゲン化合物や酸化物などの絶縁体化合物にあてはまるモデルで、磁性を担うdまたはf電子がイオンに局在していることにより、イオンの局在モーメントがはっきりした意味を持つ量となっている。一方、遍歴電子模型はバンド中の動きまわる電子の磁性をあらわすモデルで、局在スピンと反対の極限のモデルである。このようなモデルがあてはまる物質として、 $\text{ZrZn}_2$ 、 $\text{Sc}_3\text{In}$ 、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 、 $\beta\text{-Mn}$ などが知られている。局在スピンの磁性から遍歴電子の磁性までの広い磁氣的性質

は、電子相関効果を考えることにより統一的に理解されるようになってきている<sup>6,7,8)</sup>。守谷らは電子相関を「スピンのゆらぎ」という物理的イメージを通してとらえ、スピンのゆらぎを取り入れた理論を発展させてきた<sup>6,9,10)</sup>。このような理論的研究と多くの実験的研究により、強磁性金属の一つの典型としての弱い強磁性の性質は最近かなりよく理解できるようになってきた<sup>11)</sup>。しかし、多くの遷移金属合金および化合物は、局在スピン模型と遍歴電子模型の中間に属するものである。これらの中間に属する物質の磁性の大部分は説明がなされずに残されており、これらの磁性の解明は物性物理の大きな問題の一つとなっている。

上述のような結晶の磁性に対し、非品質の磁性は最近興味を持たれはじめた比較的新しい分野であり、応用・技術面での新しい可能性の追求分野として注目されている。

### 第 1.3 節 本研究の目的

メスバウアースペクトロスコピーは物質の磁性を微視的に調べる手段として、最も有力なものの一つである。本研究は、メスバウアー効果による種々の磁性材料中の内部磁場の測定を通して、これらの物質の磁性を微視的に解明することを目的としている。ここで取り扱った磁性体はつぎのようなものである。結晶では、局在スピン模型で説明されるオーソフェライトクロマイトの混晶系  $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ <sup>12,13)</sup>、遍歴電子模型が適用される  $\beta$ -Mn 合金<sup>14)</sup>と  $\text{ZrZn}_2$ <sup>15)</sup>およびこれらの中間の磁性を解明するための絶好の物質として注目されている<sup>8)</sup>パイライト型 3d 遷移金属カルコゲナイドである<sup>16~20)</sup>。非品質磁性体としては、新しい磁気バブルドメイン用材料として最近活発に研究されている GdCo 系スパッタ膜を取りあげた<sup>21)</sup>。以下の各章で、メスバウアー効果がこれらの材料の磁性の解明にどのように役立つかを示す。

表 1.1 本研究であつかったおもな磁性体

	Itinerant-electron model	Localized spin model
CRYSTAL	$\beta$ -Mn (Fe, Sn) ZrZn <sub>2</sub> (Fe)	NiS <sub>2-x</sub> Se <sub>x</sub> TbFe <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> O <sub>3</sub>
AMORPHOUS		MnTe <sub>2</sub> GdFe Films

### 参 考 文 献

- 1) R. L. Mössbauer: Z. Physik **151** (1958) 124.  
R. L. Mössbauer: Naturwissenschaften **45** (1958) 538.
- 2) D. C. Kistner and A. W. Sunyar: Phys. Rev. Letters **4** (1960) 412.
- 3) A. H. Muir, Jr., K. J. Ando and H. M. Coogan: *Mössbauer Effect Data Index*, 1958-1965 (Interscience, New York, 1966),  
J. G. Stevens and V. E. Stevens: *Mössbauer Effect Data Index*, 1966-1968 (Plenum,



New York, 1975),

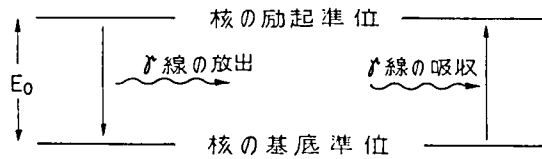
J. G. Stevens and V. E. Stevens: *Mössbauer Effect Data Index*, 1976 (Plenum, New York, 1978).

- 4) R. W. Grant: *Mössbauer Spectroscopy*, ed. by U. Gonser (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1975) p. 97.
- 5) A. H. Bobeck: Bell System Tech. J. **46** (1967) 1901.
- 6) 守谷享: 日本物理学会誌 **27** (1972) 470.
- 7) 小川信二: 日本物理学会誌 **29** (1974) 688.
- 8) 小川信二: 固体物理 **12** (1977) 657.
- 9) 守谷享: 日本物理学会誌 **31** (1976) 101.
- 10) 守谷享: 固体物理 **12** (1977) 634.
- 11) 小川信二: 日本物理学会誌 **31** (1976) 328.
- 12) Y. Nishihara and A. Nakamura: J. Phys. Soc. Japan **34** (1973) 1688.
- 13) Y. Nishihara: J. Phys. Soc. Japan **38** (1975) 710.
- 14) Y. Nishihara, S. Ogawa and S. Waki: J. Phys. Soc. Japan **42** (1977) 845.
- 15) Y. Nishihara, S. Ogawa and S. Waki: Phys. Letters **48A** (1974) 449.
- 16) Y. Nishihara, S. Ogawa and S. Waki: J. Phys. Soc. Japan **39** (1975) 63.
- 17) S. Ogawa and Y. Nishihara: J. Phys. Soc. Japan **42** (1977) 343.
- 18) Y. Nishihara, S. Ogawa, K. Adachi and M. Tohda: J. Phys. Soc. Japan **42** (1977) 1180.
- 19) Y. Nishihara, S. Ogawa and S. Waki: J. Phys. C, Solid State Phys. **11** (1978) 1935.
- 20) Y. Nishihara and S. Ogawa: *Int. Conf. Appl. Mössbauer Effect*, Kyoto, 1978, We-2-E and Th-32-D.
- 21) Y. Nishihara, T. Katayama, Y. Yamaguchi, S. Ogawa and T. Tsushima: Japan. J. appl. Phys. **17** (1978) 1083.

## 第2章 メスバウアー分光

### 第2.1節 メスバウアー効果

#### 2.1.1 メスバウアー効果



第2.1図 メスバウアー効果

メスバウアー効果<sup>1)</sup>は、第2.1図に示すように原子核のエネルギー準位間の共鳴吸収現象である。そこで、最初に原子核が励起準位から基底準位へ落ちる際に放出される $\gamma$ 線スペクトルの特徴について述べることにする。 $\gamma$ 線のエネルギーは、原子内の電子状態間の遷移により放出される光子よりも $\sim 10^3$ 倍以上も大きい。したがって、自由な原子核は $\gamma$ 線の放出とともに大きな反跳を受ける。反跳エネルギーを $E_R$ 、準位間のエネルギーを $E_0$ とすると、放出される $\gamma$ 線のエネルギー $E_\gamma$ はエネルギー保存則より

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (2.1)$$

となる。 $\gamma$ 線の運動量 $P_\gamma$ は光速 $c$ を用い

$$P_\gamma = E_\gamma / c \quad (2.2)$$

と書けるので、 $\gamma$ 線放出後に質量 $M$ の原子核が反対側に動く速度 $v$ は、運動量保存則

$$P_\gamma = Mv \quad (2.3)$$

から得られる。反跳エネルギー $E_R$ は、この原子核の運動エネルギーで

$$E_R = Mv^2/2 = E_\gamma^2/2Mc^2 \quad (2.4)$$

となる。一般に $E_R \ll E_0$ なので、(2.1)より

$$E_R \simeq E_0^2/2Mc^2 \quad (2.5)$$

と表わせる。表2.1に本研究で取り扱う $^{57}\text{Fe}$ 、 $^{119}\text{Sn}$ および $^{125}\text{Te}$ の $E_0$ 、 $E_R$ の値を示す。このよ

表2.1  $^{57}\text{Fe}$ 、 $^{119}\text{Sn}$ 、 $^{125}\text{Te}$ の $E_0$ 、 $E_R$ 、励起準位の寿命 $t_{1/2}$   
および励起準位と基底準位のスピン量子数 $I_e$ と $I_g$ 。

Isotope	$E_0$ (keV)	$t_{1/2}$ (ns)	$I_e$	$I_g$	$E_R$ ( $10^{-3}$ eV)
$^{57}\text{Fe}$	14.4125	97.81	3/2	1/2	1.957
$^{119}\text{Sn}$	23.871	17.75	3/2	1/2	2.571
$^{125}\text{Te}$	35.46	1.56	3/2	1/2	5.401

うに、放出される  $\gamma$  線のエネルギーは基底準位の核を励起するために必要なエネルギーよりも  $E_R$  だけ少ない。この差は、励起準位の寿命からきまる線幅よりずっと大きい。吸収の際にも原子核は入ってきた  $\gamma$  線と同じ方向に反跳されるので、共鳴吸収が起きるためには、 $\gamma$  線はあらかじめ余分のエネルギー  $E_R$  を持っていなければならない。すなわち、自由な原子核の共鳴吸収現象が起きるためには、 $2E_R$  の余分のエネルギーが  $\gamma$  線に必要なのである。

ところが、固体内では原子は自由ではなく、互いに格子点に束縛されている。このため反跳は固体内の多くの原子によって受けもたれ、放出スペクトルに変化が生ずる。そこで、つぎに固体中の原子核から放出される  $\gamma$  線スペクトルについて見てみる。結晶の格子振動模型として、周波数  $\nu_E$  のアインシュタイン模型をとると、フォノンのエネルギー  $E$  は

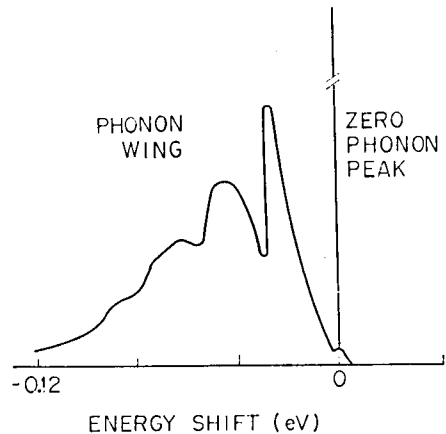
$$E = h\nu_E \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.6)$$

となる。絶対零度では、量子数  $n=0$  の最も低い準位が占められているが、温度が上昇するにつれて高い上の準位が占有されるようになる。固体中の原子核から  $\gamma$  線が放出される時反跳エネルギー  $E_R$  が  $E_R \gg h\nu_E$  ならば、原子の変位が引き起こされ、高い準位の格子振動がいくつも励起される。5~150keV のエネルギーを持った  $\gamma$  線の反跳エネルギーはフォノンエネルギー  $h\nu_E$  と同程度になる。このような場合には、フォノンを励起しないで  $\gamma$  線を放出する確率が生ずる。 $n=0$  の状態に残る率を  $f$  とし、 $n=1$  の状態に上がる率を  $1-f$  とおくと

$$E_R = (1-f)h\nu_E \quad \text{または}$$

$$f = 1 - E_R/h\nu_E \quad (2.7)$$

となる。 $f$  は  $\nu_E$  が大きいほど、すなわち原子間の結合が強いほど大きくなる。実際のフォノンスペクトルは連続スペクトルであり、放出される  $\gamma$  線のスペクトルは第 2.2 図のようになる。 $E_\gamma = E_0$  の位置のピークがゼロフォノン遷移による無反跳  $\gamma$  線を示す。このような無反跳  $\gamma$  線の放出および吸収が生ずる場合には、 $\gamma$  線の共鳴吸収現象を観測することが可能になる。この共鳴吸収効果は Mössbauer により  $^{191}\text{Ir}$  核において初めて観測され<sup>2)</sup>、メスバウアー効果と呼ばれている。



第 2.2 図 固体中の原子核からの  $\gamma$  線放出スペクトル。励起準位と基底準位の間隔  $E_0$  を ENERGY SHIFT の基準にとってある。

### 2.1.2 無反跳分率

メスバウアー・スペクトルの強度は無反跳  $\gamma$  線を放出・吸収する確率、すなわち無反跳分率  $f$  に比例する。無反跳分率は厳密な取り扱いによると

$$f = \exp\left(-\frac{4\pi^2}{\lambda_\gamma^2} \langle u^2 \rangle\right) \quad (2.8)$$

となる<sup>1)</sup>。ここで  $\lambda_\gamma$  は  $\gamma$  線の波長、 $\langle u^2 \rangle$  は原子の平均二乗変位である。平均二乗変位の振幅が結

品の方向により異なるとき、 $f$  は  $\gamma$  線放出方向により変化する。格子振動模型として Debye 模型を用いると、 $f$  はつぎのようになる。

$$f = \exp \left\{ -\frac{3E_R}{2k_B\theta_D} \left[ 1 + 4 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^x + 1} dx \right] \right\} \quad (2.9)$$

ここで、 $T$  は温度、 $\theta_D$  は Debye 温度、 $k_B$  は Boltzmann 定数である。低温と高温の極限では  $f$  はつぎのようになる。

$$\begin{aligned} f &= \exp \left( -\frac{3E_R}{2k_B\theta_D} \right) : T \ll \theta_D \\ f &= \exp \left( -\frac{6E_R T}{k_B\theta_D} \right) : T > \theta_D \end{aligned} \quad (2.11)$$

無反跳分率ははげしく温度変化し、温度上昇とともに急激に減少するので、あまり高温ではメスbauer効果は観測されなくなる。エネルギーの低い  $\gamma$  線を吸収する  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{161}\text{Dy}$  などが Debye 温度の高い物質中にうめ込まれた場合には、700～1500°C の高温までメスbauer効果の測定が可能であるが、60keV を越えるような  $\gamma$  線を吸収する核種では、100K 以下の低温でのみしか測定できない。

無反跳分率は (2.7) 式からもわかるように格子振動のエネルギーに依存し、エネルギーが減少すると減少する。したがって、無反跳分率を測定することにより格子振動の状態特にソフトフォノンの様子がわかる。多くの誘電体で無反跳分率の温度変化の測定が行われ、相転移機構の解明に利用されている<sup>3)</sup>。

### 2.1.3 吸収断面積と線幅

核の基底準位と励起準位との間の遷移による  $\gamma$  線の共鳴吸収断面積はつぎの式で与えられる<sup>1)</sup>。

$$\sigma_0 = \frac{1}{2\pi} \frac{h^2 c^2}{E_0^3} \frac{2I_0 + 1}{2I_0 + 1} \frac{1}{1 + \alpha} \quad (2.11)$$

ここで  $h$  は Planck 定数、 $I_0$  と  $I_0$  はそれぞれ励起準位と基底準位の核スピン量子数、 $\alpha$  は内部転換係数である。核が励起準位から基底準位に遷移するとき  $\gamma$  線を放出しないでそのエネルギーを軌道電子に与えて、電子を放出させる過程が存在する。 $\alpha$  はある遷移において放出される電子の平均数と  $\gamma$  線の平均数との比である。 $\sigma_0$  は吸収断面積の最大値であり、吸収断面積のエネルギー依存性は

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + 4(E - E_0)^2} \quad (2.12)$$

となり、ローレンツ曲線で与えられる。 $E$  は入射  $\gamma$  線のエネルギー、 $\Gamma$  は核の励起準位の寿命  $t_{1/2}$  から決まるエネルギー幅で、不確定性原理より  $\Gamma = h/2\pi t_{1/2}$  となる。これは自然幅と呼ばれている。表 2.1 中の  $^{57}\text{Fe}$  の 14.4keV の準位の自然幅  $\Gamma$  は  $4.65 \times 10^{-6} \text{eV}$  となる。実際の測定では、 $\gamma$  線の放出と吸収のエネルギーがそれぞれ  $\Gamma$  の幅を持っているので、 $2\Gamma$  が観測される最低の線幅となる。通常観測される線幅は  $2\Gamma$  より広がっている。これには主に二つの理由が考えられる。一つは線源または吸収体の不均一性による広がりであり、もう一つは吸収体の厚さが厚い場合に共鳴吸

収の中心の吸収効果がすその部分よりも速く飽和することにより生ずる広がりである。これらの広がりがある場合、吸収スペクトルの形はローレンツ曲線からずれてくる。

### 2.1.4 2次ドップラーシフト

2次ドップラーシフトは、核の熱振動速度の相対論的效果により生ずる放出および吸収  $\gamma$  線エネルギーのわずかな減少効果である。原子核が速度  $v$  で運動すると、その運動方向に放出される  $\gamma$  線のエネルギーはドップラー効果により  $\Delta E_D$  だけ変化する。

$$\Delta E_D = \left(\frac{v}{c}\right) E_\gamma \quad (2.13)$$

相対論による時間の遅れを考慮すると、上式の代りに次式を用いねばならない。

$$E_0 + \Delta E_D = \frac{E_\gamma}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \left(1 + \frac{v}{c}\right)$$

$v \ll c$  であるとして展開すると

$$\Delta E_D = E_\gamma \left\{ \frac{v}{c} + \frac{1}{2} \left(\frac{v}{c}\right)^2 + \dots \right\} \quad (2.14)$$

となる。古典論による式 (2.13) 式では第2項以下が省略されている。1次の項は原子の振動による正負の速度によりメスbauer核の励起準位の平均寿命内に互いに相殺される。しかし2次の項は速度の2乗でいくため相殺されないで

$$\delta_{soD} = \frac{E_\gamma \langle v^2 \rangle}{2c^2} \quad (2.15)$$

だけのエネルギーシフトを  $\gamma$  線に与える。これが2次ドップラーシフトと呼ばれる。Debye 模型を用いると2次ドップラーシフトは

$$\delta_{soD} = -\frac{9k_B\theta_D}{16Mc} \left[ 1 + 8 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x + 1} dx \right] \quad (2.16)$$

となる<sup>4)</sup>。このシフトは温度が上昇するとともに増大するため温度シフトとも呼ばれている。

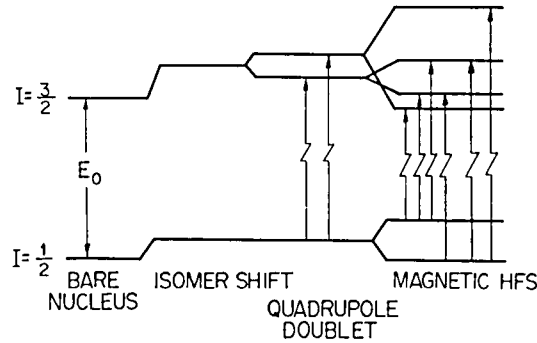
2次ドップラーシフトは無反跳分率とともに、物質の格子力学的研究を行う場合の重要な量である。

## 第2.2節 超微細相互作用

超微細相互作用は核のモーメントと電子との相互作用であり、この相互作用を通して、メスbauer効果により核のまわりの電子密度や電子スピン密度などの情報を得ることができる。相互作用にはつぎの3種類がある<sup>1)</sup>。

1. 単極子相互作用——isomer shift
2. 電氣的四極子相互作用——quadrupole splitting
3. 磁氣双極子相互作用——magnetic hyperfine splitting





第 2.3 図 超微細相互作用による核のエネルギーレベルのシフトおよび分裂。

これらの相互作用により核のエネルギーレベルは第 2.3 図のようにシフトまたは分裂する。

### 2.2.1 アイソマーシフト

アイソマーシフトは核の電荷と核の位置の電子密度とのクーロン相互作用から生ずる。核の位置の電子密度は原子の化学結合の違いにより変化する。線源と吸収体との遷移エネルギーの差がアイソマーシフトと呼ばれている。このシフトは

$$\delta = C(\delta R/R)(|\phi_a(0)|^2 - |\phi_s(0)|^2) \quad (2.17)$$

と表わされる。 $C$ は核の変数を含んだ定数で、 $\delta R/R$ は励起状態と基底状態の核半径の相対的变化、 $|\phi(0)|^2$ は核の位置の電子密度で添字の $a$ と $s$ はそれぞれ吸収体と線源を意味する。 $^{57}\text{Fe}$ の核半径は励起状態の方が基底状態より小さく、 $\delta R$ は負である。したがって、電子密度が増すにつれてシフトは減少する。核の位置に分布を持つ核外電子は $s$ 電子だけである。ところが直接核の位置に分布を持たない $p$ および $d$ 電子も核の電荷を遮蔽する効果があるため $s$ 電子の分布に影響を与える。たとえば、鉄元素の化合物で酸化状態により $3d$ 電子数が変化するものでは、 $d$ 電子数が多くなると $|\phi(0)|^2$ は減少し、アイソマーシフトは増加する<sup>5)</sup>。したがって、アイソマーシフトの測定により化学結合のようすを調べることができる。

### 2.2.2 四極子分裂

核スピン量子数  $I \geq 1$  の場合、核は四極子モーメントを持つ。核の周囲の電荷分布が立方対称でない場合には、核四極子の向き方によってエネルギーが異なる。すなわち、核のエネルギー準位は電場勾配との相互作用により分裂する。相互作用のハミルトニアンは次式で表わせる。

$$\mathcal{H}_{\text{quad}} = \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)} \{3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)\} \quad (2.18)$$

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}, \quad (0 < \eta < 1)$$

$V_{zz}$ ,  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  は電場勾配の主軸成分をあらわし、 $\eta$ は非対称定数である。 $I=3/2$ の核では磁気量子数  $M=\pm 3/2$  と  $\pm 1/2$  の二つの準位に分裂し、固有値は

$$E_{\pm 3/2} = \frac{1}{4} e^2 q Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$$

$$E_{\pm 1/2} = -\frac{1}{4} e^2 q Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (2.19)$$

となる。ただし、ここで  $V_{zz} = eq$  と置いた。表 2.1 からわかるように、 $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{125}\text{Te}$  などのメスバウアー核では励起単位がこのように分裂し、メスバウアースペクトルに 2 本の吸収線が現われる。吸収線の間隔は  $\frac{1}{2} e^2 q Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$  となる。 $Q$  は核によって決まっているので、四極子分裂の測定から核の位置に作られている電場勾配の大きさを求めることができる。電場勾配の原因としては、外殻電子の分布および周囲の配位子やイオン分布の非対称性などが考えられる。

### 2.2.3 磁氣的分裂

核スピン量子数  $I \geq \frac{1}{2}$  のとき、核は磁気双極子モーメントを持つ。したがって、核の位置に磁場  $H$  があるとき、磁場との相互作用によりエネルギー準位は分裂する。相互作用のハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{mag}} = -\gamma \hbar I \cdot H \quad (2.20)$$

である。磁場の大きさを  $H_0$  として  $Z$  軸方向にとると、上式は  $-\gamma \hbar H_0 I_z$  となり固有値は

$$E_{IM} = -\gamma \hbar H_0 M \quad (2.21)$$

となる。ゆえに、準位は  $M = I, I-1, \dots, -I$  の  $2I+1$  個に分裂する。

$^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{125}\text{Te}$  では、表 2.1 に示すように基底準位は  $I_0 = \frac{1}{2}$ 、励起準位は  $I_0 = \frac{3}{2}$  であるから、それぞれ 2 本と 4 本に分裂する。メスバウアー遷移は  $\Delta M = 0$ ,  $\pm 1$  の遷移が許され 6 本の吸収線が現われる。

四極子相互作用と磁気双極子相互作用が共存すると、ハミルトニアンは

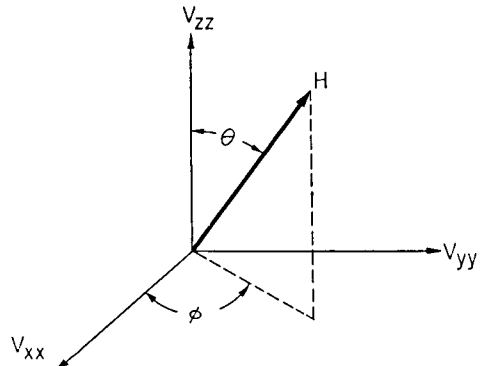
$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{quad}} + \mathcal{H}_{\text{mag}} \quad (2.22)$$

となる。電場勾配の主軸方向と磁場の方向は一般には一致せず、電場勾配の主軸  $V_{zz}$  方向を  $Z$  軸にとると上式はつぎのように書ける。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{quad}} + \frac{\mu H}{I} \{ I_z \cos \theta + (I_x \cos \phi + I_y \sin \phi) \sin \theta \} \quad (2.23)$$

$\theta$ ,  $\phi$  は第 2.4 図に示すように、内部磁場の方向と  $V_{zz}$  および  $V_{xx}$  とのなす角度をあらわす。四極子相互作用と磁気双極子相互作用が共存する場合には、準位間の混合が生じ 8 本の吸収線が現われる場合が生ずる。

核の位置に働く有効磁場は内部磁場と呼ばれる。内部磁場  $H_{\text{int}}$  は



第 2.4 図 電場勾配の主軸と内部磁場の関係。

$$H_{\text{int}} = H_f + H_{\text{orb}} + H_{\text{dip}} \quad (2.24)$$

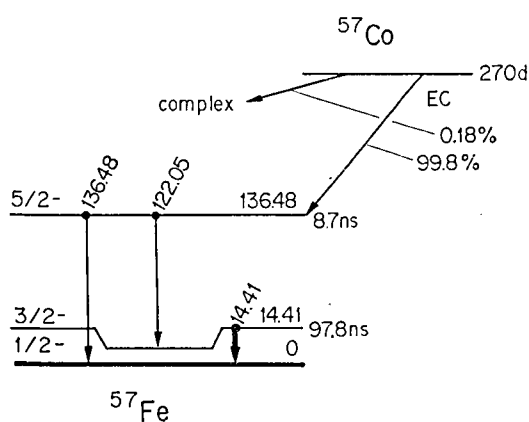
の3種類で書き表わせる。 $H_f$ はフェルミの接触相互作用による磁場で、原子核の位置にある電子スピンのつくる磁場である。核の位置での上向きおよび下向きの電子スピン密度を $|\phi_{\uparrow}(0)|^2$ と $|\phi_{\downarrow}(0)|^2$ とすると $H_f$ は次式のようになる。

$$H_f = -\frac{16}{3}\pi\mu_B\{|\phi_{\uparrow}(0)|^2 - |\phi_{\downarrow}(0)|^2\} \quad (2.25)$$

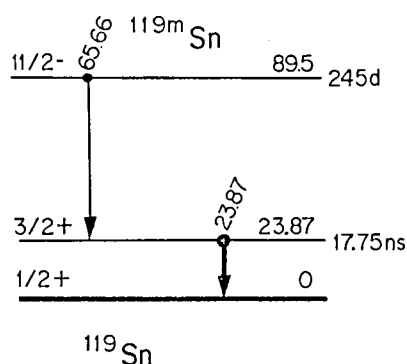
多くのFe化合物のように3d軌道に不対電子がある場合、内殻s電子スピンは偏極され、3d電子と逆平行のs電子スピン密度が増し、この相互作用により核の位置に磁場がつくられる。 $H_{\text{orb}}$ は軌道運動量によりつくられる磁場で、 $H_{\text{dip}}$ は原子核外の電子スピンによる双極子磁場である。Fe<sup>3+</sup>化合物では、Feは3d<sup>5</sup>のS状態にあり $H_{\text{orb}} \approx 0$ 、 $H_{\text{dip}} \approx 0$ であり、内部磁場はほとんど $H_f$ から生ずる。

## 第2.3節 測定法

### 2.3.1 $\gamma$ 線源



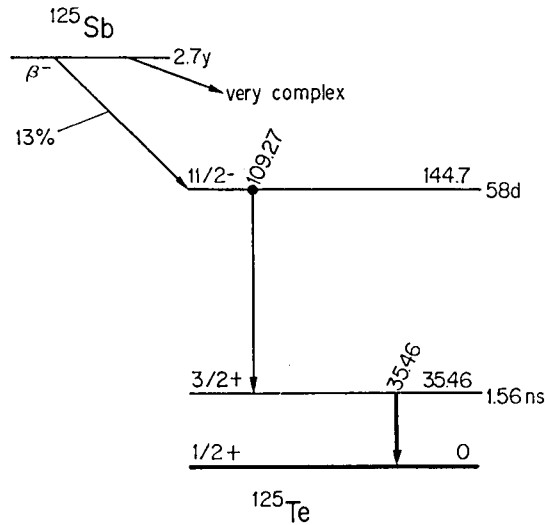
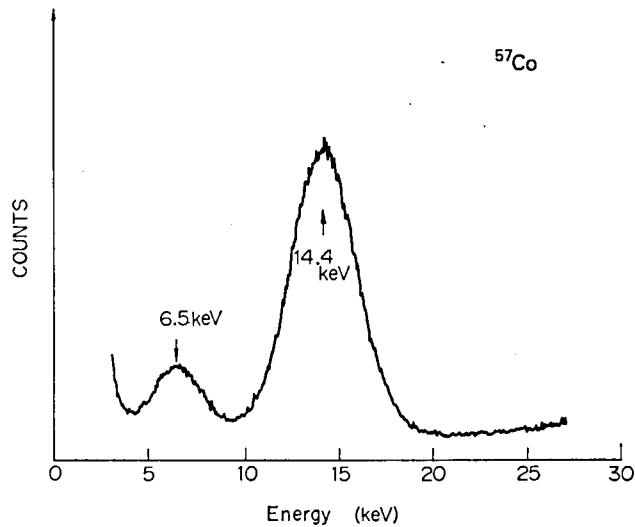
第2.5図  $^{57}\text{Co}$  崩壊図式



第2.6図  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  の崩壊図式

本研究で取り扱った $\gamma$ 線源は10mCiの $^{57}\text{Co}$ 、5mCiの $^{119}\text{Sn}$ および5mCiの $^{125}\text{Sb}$ であった。 $^{57}\text{Co}$ は第2.5図に示す崩壊図式のように、270日の半減期を持ち軌道電子捕獲(EC)壊変により $^{57}\text{Fe}$ に変化する。第1励起準位から基底準位に遷移するとき14.41keVの $\gamma$ 線が放出される。これがメスバウアー $\gamma$ 線である。第2.8図に、シンチレーションカウンタにより測定したCu中の $^{57}\text{Co}$ の14.4keV付近のスペクトルを示す。~6.5keVのピークは鉄の特性X線である。

$^{119\text{m}}\text{Sn}$ は $^{119}\text{Sn}$ の異性核であり、245日の半減期を持ち核異性体転移により $^{119}\text{Sn}$ になる(第2.6図)。第1励起準位からの遷移により放出される23.87keVの $\gamma$ 線を測定に用いる。測定には $\text{CaSnO}_3$ 中の $^{119\text{m}}\text{Sn}$ を利用した。メスバウアー $\gamma$ 線は25~28keVに出るSnの特性X線と重なり

第 2.7 図  $^{125}\text{Sb}$  崩壊図式第 2.8 図 シンチレーションカウンタにより測定した Cu 中の  $^{57}\text{Co}$  の  $\gamma$  線スペクトル。

分離できない。Sn の特性 X 線はパラジウムのフィルターを用いることによりカットすることができる。本研究ではフィルターを用いずに測定を行ったが、スペクトルの信号対バックグラウンド比は十分であった。

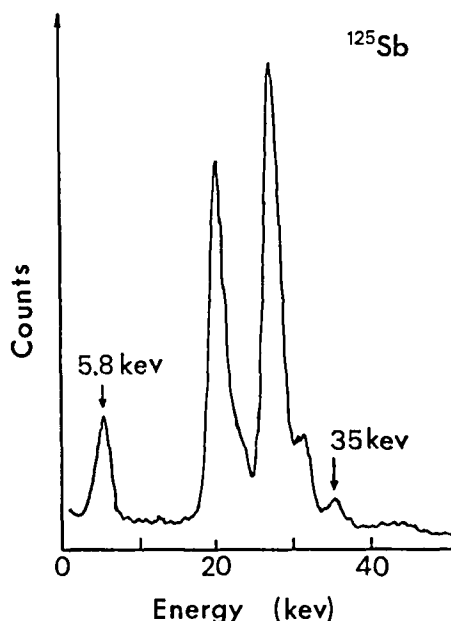
$^{125}\text{Sb}$  は半減期 2.7 年で  $\beta^-$  壊変により  $^{125}\text{Te}$  になる (第 2.7 図)。35.46 keV の  $\gamma$  線が  $^{125}\text{Te}$  のメスバウアー  $\gamma$  線である。Xe ガスのプロポーションナルカウンタにより測定した Rh 中の  $^{125}\text{Sb}$  の 50 keV までの  $\gamma$  線スペクトルを第 2.9 図に示す。5.8 keV のピークは 35.46 keV のエスケープピーク<sup>6)</sup>であり、残りは特性 X 線である。35.46 keV のピークは特性 X 線に重なってきているので、

メスbauer効果の測定には 5.8keV のエスケープピークを用いた。

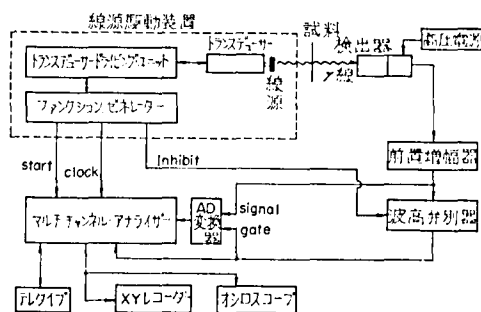
### 2.3.2 スペクトロメータ

メスbauer効果の測定は  $\gamma$  線源と吸収体の間に相対速度を与え、ドップラー効果により放出または吸収される  $\gamma$  線のエネルギーを変化させることにより行う。通常は、放出される  $\gamma$  線のエネルギーをドップラーシフトさせ、吸収体を透過してきた  $\gamma$  線を速度との対応をとりながら計数することでスペクトルを測定する。測定系のブロック図および装置を第2.10図に示す<sup>7)</sup>。 $\gamma$  線のエネルギーをドップラーシフトさせるための線源駆動装置の速度の安定性は、実験精度を決める重要な要因である。本研究で使用した駆動装置は可動コイルを用いた電磁的駆動装置であり、速度の直線性は使用速度範囲の 0.5% 以内のばらつきであった。 $\gamma$  線検出器としては、0.1mm 厚および 0.2mm 厚の NaI シンチレーションカウンター、および Xe ガスプロポーションナルカウンターを用いた。メスbauerアスペクトルを測定するためには、 $\gamma$  線検出器の出力からメスbauer  $\gamma$  線に相当するものだけを波高弁別器により選り出し、速度との対応をとりながらマルチチャンネルアナライザーに記憶させる。マルチチャンネルアナライザーには駆動装置からスタートパルスとチャンネルを進行させるクロックパルスが入っており、速度に対応したチャンネルに入力パルス数が記録されるようになっている。

第2.11図に速度校正に用いた厚さ  $12\mu$  の金属鉄のスペクトルを示す。吸収線のピークの位置から求めた速度の比例性のばらつきは約 0.1% ( $0.01\text{mm/sec} \approx 0.5 \times 10^{-8}\text{eV}$ ) 以内に入っている。線幅は一番外側が  $0.259\text{mm/sec}$  で内側が  $0.229\text{mm/sec}$  である。内側の線幅はエネルギーに換算すると  $1.10 \times 10^{-8}\text{eV}$  に相当し、 $^{57}\text{Fe}$  の  $14.4\text{keV}$  準位の自然幅の 2 倍  $0.93 \times 10^{-8}\text{eV}$  に非常に近い。差はだいたい速度のばらつきと同程度である。

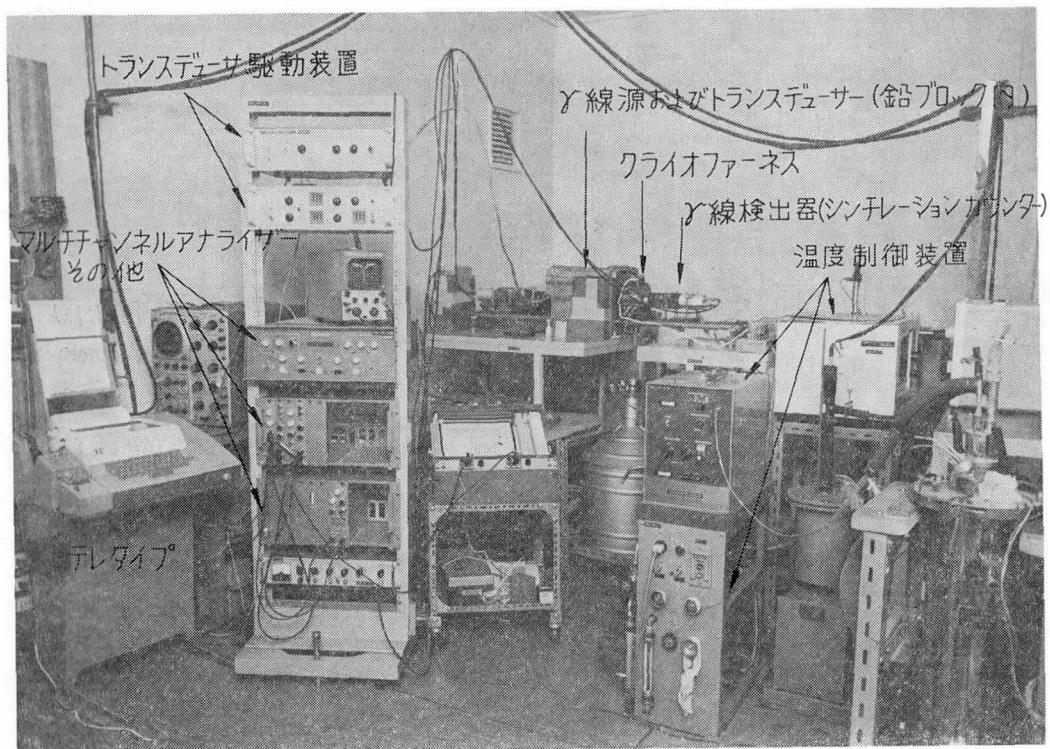


第2.9図 プロポーションナルカウンターにより測定した Rh 中の  $^{125}\text{Sb}$  の  $\gamma$  線スペクトル。

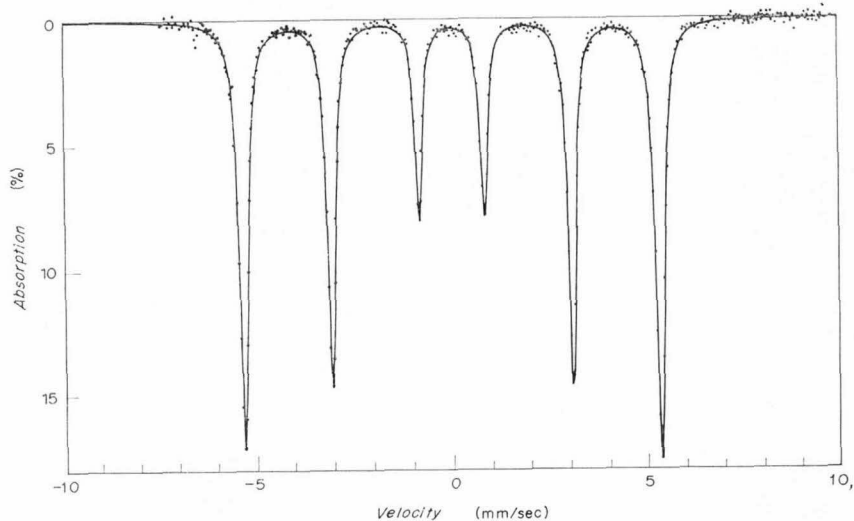


第2.10図(a) メスbauer効果測定系のブロック図。





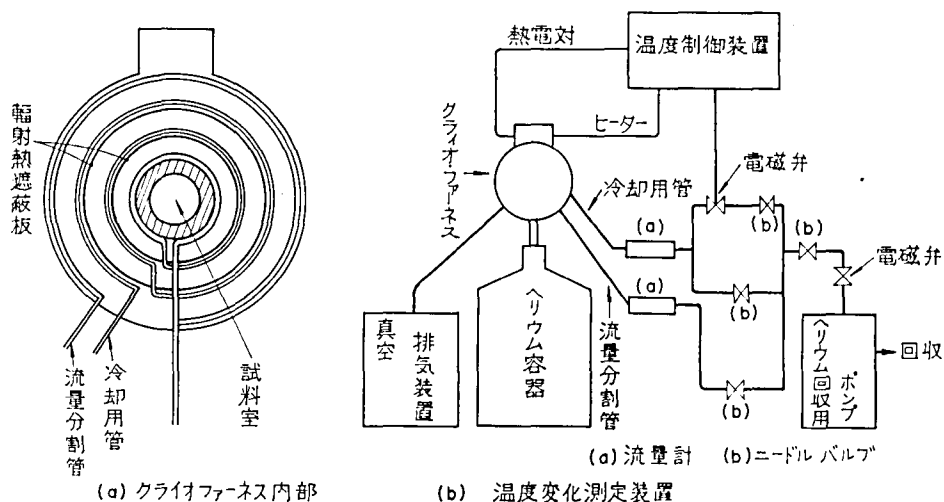
第 2.10 図(b) メスbauer効果測定装置。



第 2.11 図 金属鉄の吸収スペクトル。

### 2.3.3 クライオスタット

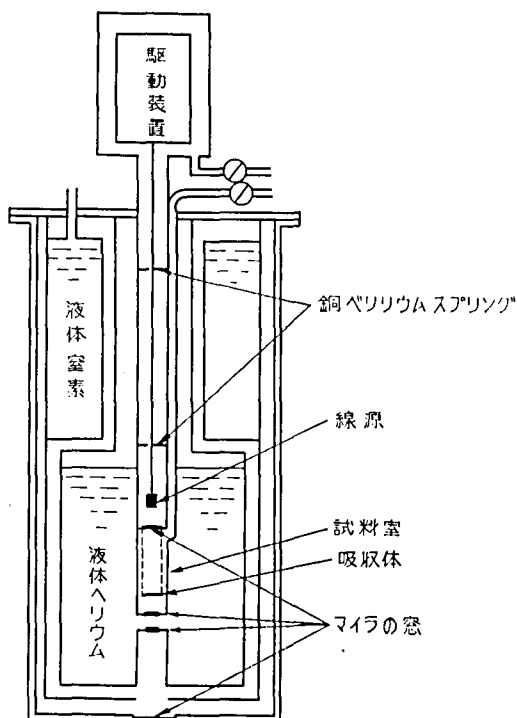
試料（吸収体）を液体ヘリウム温度に保つために用いたデュワーは、通常の光学用金属デュワーにアルミを蒸着したマイラの窓をとりつけたものである。マイラの厚さは30～100 $\mu$ のものを使用



第 2.12 図 温度変化測定装置。

した。

温度変化の測定には、容器に貯えた液体ヘリウムまたは窒素を吸い上げ、冷却ガスにより試料を冷やす方式のクライオスタットを用いた（クライオファネス）。クライオファネスには試料冷却用管と 10K 以下での温度の振動を防ぐための流量分割管がとりつけられている。内部は試料室

第 2.13 図 低温  $\gamma$  線源用クライオスタット

も含め  $10^{-4}$  mmHg 以上の真空中に引き使用する。冷却用管は試料室を三重にとりかこみ、その間には輻射熱遮蔽板を設けてある。装置の全体を図示すると第2.12図のようになる。温度の制御は冷却用ガスの流量と試料室にとりつけたヒーターの電流を制御することで行う。温度制御装置は、熱起電力  $1\mu\text{V}$  以内の制御が可能なものを用いた。温度は  $10\text{K}$  以上の温度域で  $0.2\text{K}$  以内に制御できた。液体ヘリウムの消費量は  $50\text{K}$  付近で  $0.1\text{l/hour}$ ,  $10\sim 20\text{K}$  付近で  $0.3\sim 0.5\text{l/hour}$  程度であった。

$^{125}\text{Te}$  のメスbauer効果は  $\gamma$  線源を冷却することにより測定する。クライオスタットは第2.13図に示すように、線源を上下運動させて使用する縦型のものを用いた。線源駆動装置の先にとりつけた線源をとりつけるためのステンレス管は、二か所銅ベリリウムのスプリングにより支えてある。吸収体の温度は  $4.2\text{K}$  から  $100\text{K}$  付近まで変えられる。 $4.2\text{K}$  での液体ヘリウム消費量は  $0.1\text{l/hour}$  であった。

## 第2.4節 コンピュータによるメスbauerスペクトルの解析

### 2.4.1 はじめに

測定されたスペクトルから、内部磁場の大きさ、電場勾配の大きさ、アイソマーシフトなどの値を正確に求めるためには、計算機による解析が必要になる。メスbauerスペクトルの解析には、最小二乗法を非線型パラメータの推定に適用した波形分離処理法<sup>9)</sup>を利用する。解析には、観測されたスペクトルを何本かのローレンツ形吸収線に分解するプログラムが最も多く利用されている<sup>9-11)</sup>。この解析により得られた吸収線の位置および相対的強度から、アイソマーシフト、内部磁場、四極子分裂の大きさなどが計算される。ところが吸収体の厚さが十分薄い場合には、これらのパラメータの値を、それぞれの吸収線の位置や強度を求めることなしに、直接求めることも可能である。すなわち、核のハミルトニアンから計算される理論スペクトル全体を観測されたスペクトルと比較する方法である<sup>10,11)</sup>。この方法はスペクトルの分裂が小さくローレンツ形吸収線に分解することが困難な場合や、内部磁場の方向と電場勾配の主軸がある角度を持っているような複雑なスペクトルの解析に非常に便利である。この他によく利用されるプログラムに内部磁場の分布を求めるものがある。ここでは本研究に使用したこれらの3つのプログラムについて述べる。

### 2.4.2 計算の方法

ある関数をいくつかの実験データに合わせるためには、与えられた関数の値とデータ値との差の二乗に統計的重みをかけてすべてのデータ点についての和を取り、この和が最小になるようにパラメータの値を決めればよい。独立変数  $X_i (i=1, \dots, \max)$  で  $N$  個のパラメータ  $B_j (j=1, \dots, N)$  を持った関数を  $F(X_i; B_j)$ , 測定データ値を  $Y(X_i)$  とする。メスbauerスペクトルの場合、 $Y(X_i)$  は  $i$  番目のチャンネルに入った計数値となる。データ値と与えられた関数値との差の二乗に統計的重み  $W_i$  をかけて和をとると

$$Q^2 = \sum_{i=1}^{\max} \{Y(X_i) - F(X_i; B_j)\}^2 W_i \quad (2.26)$$

となる。 $\gamma$ 線スペクトルでは、各チャンネルの計数値がポアソン分布に従い、互いに独立と考えられるので  $W_i = 1/Y(X_i)$  が用いられる。つぎに関数  $F(X_i; B_j)$  を第1近似パラメータ  $B_j^0$  の近傍で線型化する。すなわち、 $F(X_i; B_j)$  をテーラー展開し第2項までをとると

$$F(X_i; B_j) \simeq F(X_i; B_j^0) + \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial F(X_i; B_j)}{\partial B_j} \Big|_{B_j=B_j^0} \right) \times (B_j - B_j^0) \quad (2.27)$$

が得られる。この式を簡単に

$$F \simeq F^0 + \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial F}{\partial B_j} \right) \Delta B_j \quad (2.28)$$

と表示しておく。 $Q^2$  を最小にするためにはこの式を (2.26) 式に代入し  $\partial Q^2 / \partial B_l = 0$ , ( $l=1, \dots, N$ ) となるように  $\Delta B_l$  を決めればよい。したがって

$$\sum_{i=1}^{\max} \{Y(X_i) - F^0\} \frac{\partial F}{\partial B_l} W_i = \sum_{j=1}^N \left\{ \sum_{i=1}^{\max} \left( \frac{\partial F}{\partial B_j} \right) \Delta B_j \right\} \left( \frac{\partial F}{\partial B_l} \right) W_i, \quad (l=1, \dots, N) \quad (2.29)$$

が得られる。ここで  $Z_i = (Y(X_i) - F^0) \sqrt{W_i}$ ,  $A_i^l = (\partial F / \partial B_l) \sqrt{W_i}$  とおくと、(2.29) 式はつぎのように書ける。

$$\begin{pmatrix} \sum_{i=1}^{\max} A_i^1 A_i^1 & \dots & \sum_{i=1}^{\max} A_i^1 A_i^N \\ \vdots & & \vdots \\ \sum_{i=1}^{\max} A_i^N A_i^1 & \dots & \sum_{i=1}^{\max} A_i^N A_i^N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta B_1 \\ \vdots \\ \Delta B_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^{\max} Z_i A_i^1 \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^{\max} Z_i A_i^N \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

これを  $(AM) \cdot \Delta = D$  とおいておく。

$Q^2$  を最小にするためのパラメータ  $B_l$  の変化分  $\Delta B_l$  は (2.30) 式の連立方程式の解で与えられる。ところが、データに合わせるべき関数は実際には  $B_l$  の線型関数ではない。そのため連立方程式 (2.30) の解  $B_l$  はただちに  $Q^2$  の最小値を与えるものにはならない。そこで (2.30) 式から求めた解を用いて新しくパラメータの値を決め直し、この値を用いて新しい変化分を (2.30) 式より求める。 $Q^2$  の値が新しくパラメータの値を決めるごとに減少し続けるならば、この手順をくり返し、求められた変化分  $\Delta B_l$  の値が無視できるほど小さくなるまで続ける。最終的に得られた  $Q^2$  の値を自由度の数  $\max - N$  で規格化したものを  $\chi^2$  とかくと、得られたパラメータの標準偏差  $\sigma_l$  は線型パラメータのとき  $\sigma_l = \chi \sqrt{(AM)^{-1}_{ll}}$  となる<sup>12)</sup>。ここで取り扱っているような非線型パラメータの場合にも、 $Q^2$  が最小となる近傍では (2.27) 式の線型化がよい近似であろうと考えて、上式を各パラメータの誤差の見積りに用いる。通常は  $\Delta B_l$  が無視できるほど小さな値に収束したとき  $\chi=1$  において誤差の見積りを行なう<sup>9)</sup>。

### 2.4.3 ローレンツ形吸収線に分解するプログラム

#### (1) 関数 $F(X)$

計算に用いられる関数  $F(X)$  は、値を求めるべきパラメータを  $B(N)$  とおくと次式のように

:

C    CALCULATION OF MATRIX AM AND VECTOR D

```

      V=3+NL
      DO 211 I=1, MAX
211  W(I)=1.DO/DSQRT(Y(I))
      QSQ=0.
      DO 302 I=1, V
      DO 303 L=1, V
303  AM(I, L)=0.
302  D(I)=0.
      X=0.
      DO 306 M=1, MAX
      X=X+1.DO
      F(M)=0.
      BB=(1.DO+X*(B(2)+B(3)*X))
      DO 358 I=4, V, 3
      C1=2.DO*(X-B(I))/B(I+1)
      C2=-2.DO/(1.DO+C1*C1)
      C3=C2/B(I+1)/PI
      A(I+2)=W(M)*C3*BB
      C4=-2.DO*A(I+2)*B(I+2)/B(I+1)
      A(I+1)=0.5DO*(C1*A(I)+C4)
358  F(M)=F(M)+C3*B(I+2)
      FA=B(1)+F(M)
      F(M)=-F(M)*100.DO/B(1)
C    F(M) : THEORETICAL VALUES (%)
      C1=W(M)*FA
      A(1)=W(M)*BB
      A(2)=X*C1
      A(3)=X*A(2)
      FA=FA*BB
      Z(M)=W(M)*(Y(M)-FA)
      QSQ=QSQ+Z(M)*Z(M)
      DO 305 K=1, V
      DO 307 L=1, K
307  AM(K, L)=AM(K, L)+A(K)*A(L)
305  D(K)=D(K)+Z(M)*A(K)
306  CONTINUE
      DO 402 I=1, V
      DO 402 J=1, I
402  AM(J, I)=AM(I, J)

```

:



なる。

$$F(X) = (1 + B(2)X + B(3)X^2) \left\{ B(1) - \frac{2}{\pi} \sum_{L=1}^{N_L} \frac{B(3L+3)}{B(3L+2) + \frac{4(X - B(3L+1))^2}{B(3L+2)}} \right\} \quad (2.31)$$

ここで、 $N_L$  はローレンツ形吸収線の数、 $B(1)(1 + B(2)X + B(3)X^2)$  はスペクトルのベースラインを表わす2次式、 $B(3L+1)$  は $L$ 番目の吸収線の位置、 $B(3L+2)$  はその半値幅、 $B(3L+3)$  はその面積を表わす。

### (2) 行列 $(AM)$ 、ベクトル $D$ および $Q^2$ の計算

関数  $F(X)$  が決まれば、 $\partial F / \partial B(N)$  を計算することができるので、(2.30) 式における行列  $(AM)$  およびベクトル  $D$  が求まる。(2.31) 式の  $F(X)$  を用いて  $(AM)$  および  $D$  を求めるプログラムを FORTRAN を用いて書くとプログラム例1のようになる。この例では  $(AM)$ 、 $D$  と同時に  $Q^2 (= QSQ)$  および与えられたパラメータ値から計算される吸収率 (%) ( $= F(M)$ ) を求めている。

$Q^2$  の値は、新しくパラメータの変化分  $\Delta B_n$  が求まるごとに計算し、前のパラメータ値による  $Q^2$  より小さくなっていることを確かめる。関数  $F(X)$  が非線型であるので、(2.30) 式から見積もられるパラメータの変化分は、大きく見積もりすぎていて、 $Q^2$  が小さくならないことも起こり得る。

### (3) $\Delta B_n$ の収束判定

行列  $(AM)$  とベクトル  $D$  が計算されれば、つぎは通常の連立方程式の解を求める方法で、パラメータの変化分  $\Delta B_n$  を求めることができる。 $\Delta B_n$  が十分小さな値に収束したとき計算を打ち切ることになるが、この場合の収束判定条件としては、つぎのような関係式を用いる。

$$\sum_{i=1}^N \frac{\Delta B_i^2}{(AM)_{ii}^2} < \epsilon \quad (2.32)$$

この条件は、標準的な  $\epsilon$  の値として  $\epsilon = 10^{-6}$  をとると、各パラメータの計算誤差が統計誤差の  $\sim 10^{-3}$  以下であるということを表わしている。

$\Delta B_n$  の収束が悪く、ある回数以上くり返し計算しても  $\Delta B_n$  が (2.32) 式を満たさない場合には、適当なくり返し回数のところで計算を打ち切る。筆者の経験では、くり返し回数10回以内で  $\epsilon = 10^{-6}$  としたときの (2.32) 式を十分満足するようになることが多かった。

### (4) $Q^2$ が小さくならないとき

新しくパラメータ値を決めたとき、 $Q^2$  の値が前のパラメータ値による値より小さくならない場合は、 $\Delta B_n (= \text{DELTA}(N))$  に1より小さな係数をかけてやる。すなわち、新しいパラメータは

$$B(N) = B(N) + DF * \text{DELTA}(N)$$

のように、変化分に係数  $DF$  をかけて求める。通常は  $DF = 1$  とおいておき、 $Q^2$  が小さくならないときは1より小さい  $DF$  をかける。 $DF$  の値の決め方としては、いくつかの  $DF$  の値を用意しておいて  $Q^2$  が小さくなるものをさがして用いる方法もあるが、本研究ではつぎに示すような方法を用いた。 $DF$  の適当な3点で  $Q^2$  の値を求め、 $DF$  と  $Q^2$  の関係を2次式で近似する。この2次式から  $Q^2$  を最小にする  $DF$  を推定し、この値が正ならば採用する。 $DF$  を求めても  $Q^2$  が小さくならな

```

      :
(300 CALCULATION OF MATRIX AM AND VECTOR D)
      IF(IT.EQ.1) GO TO 424
C      IT: NUMBER OF ITERATIONS
      GO TO (454, 452, 453), ID
454  IF(XSQ(1)-QSQ) 451, 451, 421
451  DFL(1)=0.
      DFL(3)=DF
      XSQ(3)=QSQ
      DFL(2)=DF/3. DO
      ID=2
      AA=DFL(2)-DF
459  DO 447 I=1,V
447  B(I)=B(I)+AA*DELTA(I)
      GO TO 300
452  XSQ(2)=QSQ
      ID=3
      C1=XSQ(3)-XSQ(2)
      C2=XSQ(2)-XSQ(1)
      DFL(4)=DFL(2)*(C1-8. DO*C2)/(2. DO*(C1-2. DO*C2))
      AA=DFL(4)-DFL(2)
      GO TO 459
453  AA=QSQ
      K=4
      XSQ(4)=QSQ
      DO 455 I=1,3
      IF(AA-XSQ(I)) 455, 455, 456
456  AA=XSQ(I)
      K=I
455  CONTINUE
      GO TO (412, 462, 462, 461), K
461  DF=DFL(4)
      IF(DF) 412, 412, 423
462  ID=1
      AA=DFL(K)-DFL(4)
      DF=DFL(K)/3. DO
      GO TO 459
C      CONVERGING
421  DF=3. DO*DF
      IF(DF-1.) 423, 423, 424
424  DF=1.
423  ID=1

```

```

XSQ(1)=QSQ
(DETERMINATION OF DELTA (I))
(TEST FOR CONVERGENCE)
(412 Q SQUARED CANNOT BE IMPROVED, EXIT)
      :
```

## プログラム例 2

い場合は発散していると考え計算を打ち切る。 $DF$ として0,  $DELTA(N)/3$  および  $DELTA(N)$  の3点を取り,  $Q^2$  が最小となる  $DF$  を見積もるようにしたときのプログラムを例2に示す。

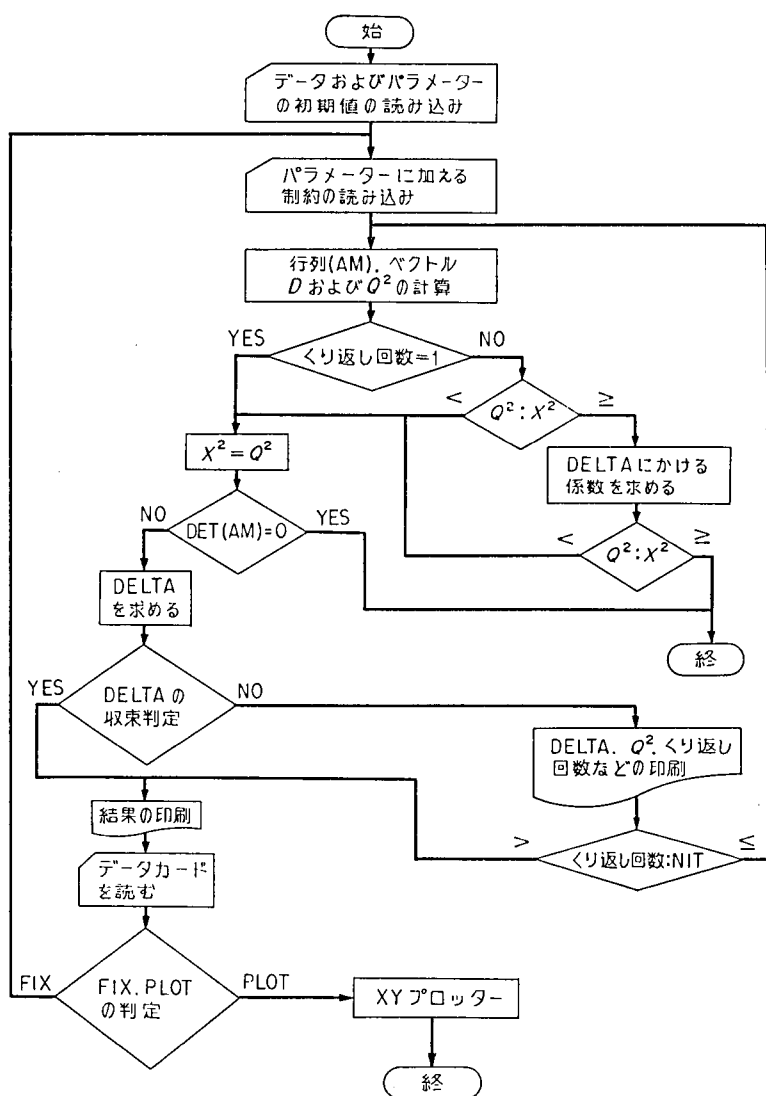
### (5) プログラム全体の構成

プログラムの概略はつぎのようになる。

- ① 実験データ, 各パラメータの初期値などを読み込む。
- ② 行列 ( $AM$ ), ベクトル  $D$ ,  $Q^2$  を計算する。
- ③ くり返し回数が1回目のときは⑤へ行き, その他のときは④へ行く。
- ④ 前回のパラメータ値による  $Q^2$  の値 ( $=X^2$ ) と新しく求めた  $Q^2$  の値を比較する。 $Q^2 < X^2$  のときは⑤へ,  $Q^2 > X^2$  のときは④'へ行く。
- ④' 新しいパラメータ値による  $Q^2$  の値の方が小さくなるように, パラメータの変化分にかかる係数  $DF$  を求める。 $Q^2 < X^2$  となったときは⑤へ行く。 $Q^2 \geq X^2$  のときは計算を打ち切る。
- ⑤ パラメータの変化分  $DELTA(I)$  を求める。  
このとき  $\text{Det.}(AM)=0$  ならば計算を打ち切る。
- ⑥  $DELTA$  が収束判定条件を満足しているかどうかを調べる。満足しているときは⑧へ, していないときは⑦へ行く。
- ⑦ くり返し回数が一定回数  $NIT$  より多いか少ないかを調べる。多いときは⑧へ行き, 少ないときは②にもどる。
- ⑧ 結果を印刷し,  $XY$  プロッタを動作させ, 計算を終了する。

プログラム例1は②の部分に対応し, 例2は③④および④'の部分に対応する。

このほかに, プログラムを使いやすくするためには, 必要に応じて適当な制約を各パラメータに加えられるようにしておくことが必要である。たとえば, パラメータ値を読み込まれた初期値に固定したり, 2つ以上のパラメータの変化分の間に等しいまたは一定の比を持つなどの関係をもたせることができるようにしておく。このようにしておく, 理論的に明らかな制約を与えて計算することができるようになる。また  $Q^2$  が収束しにくい場合にも便利で,  $Q^2$  が収束しにくい初期の計算の段階には制約を多くして収束しやすくしておき, その後しだいに制約をといて収束させてゆく, というように用いることができる。この場合には, 最初の制約によるパラメータの値が求めたとき, 計算を終了させるかまたは新しい制約により計算を行なわせるかを, データカードの指示にしたがって決められるようにしておく。1つのスペクトルを処理するための計算手順を流れ図で示すと第2.14図のようになる。本研究で使用したプログラムのリストを付録にのせておく。



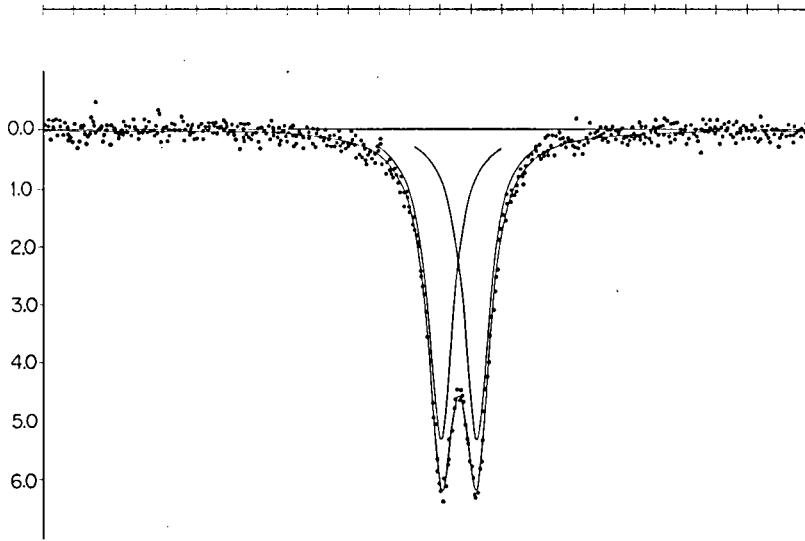
第2.14図 一つのスペクトルを処理する場合の計算手順を表わす流れ図。

## (6) 使用例

第2.15図に  $\text{NiS}_2$  中に添加された  $^{57}\text{Fe}$  の室温における吸収スペクトルを示す。実線は四極子分裂した吸収線が1組存在するとして、コンピュータにより解析した結果である。金属鉄のスペクトルを用いて、チャンネル数を速度に換算するとアイソマーシフトの値  $(0.442 \pm 0.001)\text{mm/sec}$  および四極子分裂の大きさ  $(0.273 \pm 0.001)\text{mm/sec}$  が求まる。

### 2.4.4 理論スペクトルを実験スペクトルに合わせるプログラム

これは観測されたスペクトルと内部磁場や電場勾配の大きさなどをパラメータとして計算される理論スペクトルを直接比較し、これらのパラメータの値を求めるものである。



第 2.15 図  $\text{NiS}_2$  に添加された  $^{57}\text{Fe}$  の室温における吸収スペクトル。縦軸は吸収率 (%), 横軸はチャンネル数 (1 日盛 20 チャンネル) を表わす。測定速度範囲は  $\pm 3\text{mm/sec}$  である。

メスバウアースペクトルはつぎのように計算される<sup>13,14)</sup>。ハミルトニアン  $\mathcal{H}$  は四極子相互作用と磁気双極子相互作用の共存している次式を用いる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)} \{3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)\} \\ & + \frac{\mu H}{I} \{I_z \cos \theta + (I_x \cos \phi + I_y \sin \phi) \sin \theta\} \end{aligned} \quad (2.33)$$

このハミルトニアンを用い、核スピン量子数  $3/2$  の励起状態と  $1/2$  の基底状態についてのハミルトニアンマトリックスをつくり、それぞれのマトリックスの固有値

$$E_e(i); i=1, \dots, 4$$

$$E_g(j); j=1, 2$$

および固有ベクトル

$$\phi_e(i) = \{C_1(i), C_2(i), C_3(i), C_4(i)\}; i=1, \dots, 4$$

$$\phi_g(j) = \{A_1(j), A_2(j)\}; j=1, 2$$

を求める。 $i$  と  $j$  で指定される準位間の遷移エネルギーは

$$E_e(i) - E_g(j) \quad (2.34)$$

で与えられ、そのときの遷移の強度  $P(i, j)$  は粉末試料の場合、次式に比例する。

$$\begin{aligned} P(i, j) = & \frac{8\pi}{3} \left\{ \left| A_1^*(j) C_1(i) + \frac{1}{\sqrt{3}} A_2^*(j) C_2(i) \right|^2 \right. \\ & \left. + \left| \frac{1}{\sqrt{3}} A_1^*(j) C_3(i) + A_2^*(j) C_4(i) \right|^2 \right\} \end{aligned}$$

$$+\frac{2}{3}|A_1^*(j)C_2(i)+A_2^*(j)C_3(i)|^2\} \quad (2.35)$$

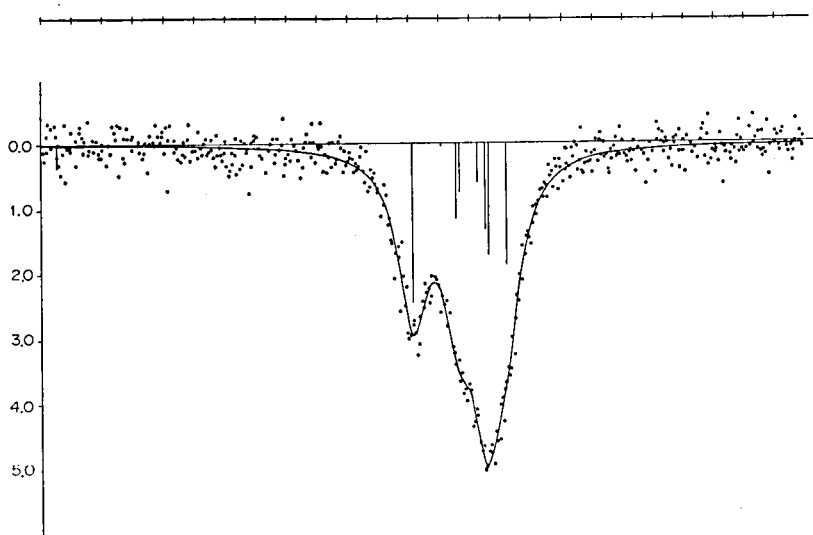
したがって、各遷移に対応する吸収を、それぞれ1本のローレンツ形吸収線で表わすと、(2.34)の遷移エネルギーおよび(2.35)式の強度を用い、理論スペクトルが合成される。

こうして計算される理論曲線に、ベースラインを表わすパラメータ、スペクトルの中心や各ローレンツ形吸収線の線幅を表わすパラメータなどをつけ加えて、実験データに合わせるべき関数  $F(X)$  が得られる。この  $F(X)$  には、内部磁場や電場勾配の大きさなどを表わすパラメータはあらわには含まれてこない。しかし、 $F(X)$  を数値計算することは可能なので、各パラメータ  $B(N)$  による微分を

$$\frac{\partial F}{\partial B(N)} = \frac{F(B(N)+\delta B(N)) - F(B(N))}{\delta B(N)} \quad (2.36)$$

とすることにより、(2.30)式の行列  $(AM)$  およびベクトル  $D$  を求めることができる。筆者は  $\delta B(N)$  として  $\delta B(N)/1000$  を用いた。このようにして、ローレンツ形吸収線に分解するプログラムと全く同じ手順に従って、アイソマーシフト  $\Delta E_{I.s.}$ 、内部磁場  $H$ 、四極子分裂  $eV_{zz}Q/2$ 、 $\theta$ 、 $\phi$ 、 $\eta$  などをパラメータとして理論スペクトルを実験スペクトルに合わせることができる。しかし意味のないパラメータが含まれていると計算は必ず発散してしまうので、この場合も各パラメータは必要に応じて固定できるようにしておくべきである。

このプログラムを、スペクトルの分裂が小さくローレンツ形吸収線に分解することが困難な場合の解析に適用した例を、第2.16図に示す。これは  $\text{NiS}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の 27K におけるスペクトルである。金属原子の位置の電場勾配は一軸対称性なので、 $\phi=0$ 、 $\eta=0$  として実験データ点に理論曲線を合わせた。図中の実線が理論曲線である。最終的に得られたパラメータの一部を表2.2に示してある。この結果からチャンネル数を mm/sec、kOe などに換算して



第2.16図  $\text{NiS}_2$  に添加された  $^{57}\text{Fe}$  の 27K における吸収スペクトル。測定速度範囲は  $\pm 3\text{mm/sec}$  であり、縦軸と横軸は第2.15図と同じである。

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta E_{\text{r.s.}} = (0.548 \pm 0.004) \text{ mm/sec} \\ H = (18.1 \pm 0.2) \text{ kOe} \\ eV_{zz}Q/2 = -(0.23 \pm 0.01) \text{ mm/sec} \\ \theta = (19.8 \pm 1.6)^\circ \end{array} \right.$$

が求まる。このように、ローレンツ形吸収線に分解できないスペクトルの場合には、理論スペクトルを直接実験スペクトルに合わせる方法を用いると必要なパラメータの値を正しく求めることができる。本研究で使用したプログラムのリストは文献10)にある。

表 2.2 解析により得られたパラメータの一部

position	S. D.	width	S. D.	intensity	S. D.	hyperfine	S. D.	quadrupole	S. D.	theta	S. D.
276.922	0.192	22.721	0.686	980091.	13225.	51.051	0.426	-19.449	0.449	19.758	1.597

#### 2.4.5 内部磁場の分布を求めるプログラム

合金や非晶質などでは内部磁場が広く分布することが多く、メスバウアースペクトルもたくさんの吸収線が重なり非常に幅の広いスペクトルとなる。このような場合には、スペクトルの広がりから内部磁場の分布を求めることが必要になる。分布を求める方法としては、現在つぎのような方法が利用されている。

1. 分布の形をガウス分布と仮定して、分布パラメータの値を決める方法<sup>15)</sup>。
  2. 内部磁場を等間隔に分割し、それぞれの内部磁場に対応するスペクトルの強度を求める方法（ヒストグラム法）<sup>16,17)</sup>。
  3. 内部磁場の分布曲線をフーリエ分解し、各周波数成分の強度を求める方法（Window 法）<sup>18)</sup>。
- 実際の内部磁場の分布は単純なガウス分布ではないことが多く 1 の方法は簡単ではあるが、あまり良い解析方法とはいえない。本研究では 2 と 3 の方法を併用してスペクトルの解析を行った。

ヒストグラム法は、ローレンツ形吸収線の線幅を常磁性領域から求められた値に固定し、分割した各内部磁場の値を持つスペクトルを計算する。このとき必要に応じて四極子分裂の大きさも入れられるようにしておく。これらの各磁場に対応するスペクトルの強度、ベースラインおよびアイソマーシフトをパラメータとして、最小二乗法により前と全く同様の手順で各パラメータの値を求める。

Window 法の計算の原理はつぎのようなものである<sup>18)</sup>。まず  $H=0$  から  $H=H_{\text{max}}$  までの間で

$$W_n(H) = \cos\left(\frac{n\pi H}{H_{\text{max}}}\right) - (-1)^n, \quad n=1, \dots, N \quad (2.37)$$

のような内部磁場分布を持ったメスバウアースペクトル  $F(v)$  を計算する。すなわち

$$F_n(v) = \int_0^{H_{\text{max}}} W_n(H) L_6(H, v) dH \quad (2.38)$$

$L_6(H, v)$  は内部磁場による分裂を持った理論的吸収スペクトルである。観測スペクトル  $F^m(v)$  と比較する計算スペクトルは

$$F(v) = \sum_{n=1}^N a_n F_n(v) \quad (2.39)$$

である。したがって

$$Q^2 = \sum_v (F^m(v) - F(v))^2 \quad (2.40)$$

が最小になるように  $a_n$  を求めればよい。 $a_n$  は  $Q^2$  を  $a_n$  で微分したものを零とおいてつくられる線型方程式を解くことにより求まる。最終的に得られる分布は

$$P(H) = \sum_{n=1}^N a_n W_n(H) \quad (2.41)$$

となる。

本研究では、まずヒストグラム法でベースライン、アイソマーシフトおよび磁場分布を求めた。つぎに、そこで求めたベースライン、アイソマーシフトの値を用い Window 法で磁場分布曲線を求めた。両者の結果が矛盾ないとき、得られた分布は正しいものと考え採用した。

## 参 考 文 献

- 1) メスバウアー効果の参考書としてはつぎのようなものがある。  
 H. Frauenfelder: *Mössbauer Effect* (W. A. Benjamin, New York, 1963),  
 G. K. Wertheim: *Mössbauer Effect, Principles and Applications* (Academic Press, New York and London, 1964),  
 V. I. Goldanskii and R. H. Herber(ed.): *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy* (Academic Press, New York and London, 1968),  
 J. Danon: *Lectures on the Mössbauer Effect* (Gordon and Breach, New York, 1968),  
 L. May (ed.): *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy* (Plenum Press, New York, 1971),  
 U. Gonser (ed.): *Mössbauer Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1975),  
 H. Sano: *Mössbauer Spectroscopy, The Chemical Applications* (Kodansha, Tokyo, 1972),  
 G. M. Bancroft: *Mössbauer Spectroscopy, An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists* (MacGraw-Hill, London, 1973).
- 2) R. L. Mössbauer: *Z. Physik* **151** (1958) 124,  
                   *Naturwissenschaften* **45** (1958) 538,  
                   *Z. Naturforsch* **14 a** (1959) 211.
- 3) 野村昭一郎: *日本物理学会誌* **28** (1973) 300.
- 4) C. Janot and H. Gibert: *Phil. Mag.* **27** (1973) 545.
- 5) L. R. Walker, G. K. Wertheim and V. Jaccarino: *Phys. Rev. Letters* **6** (1961) 98.



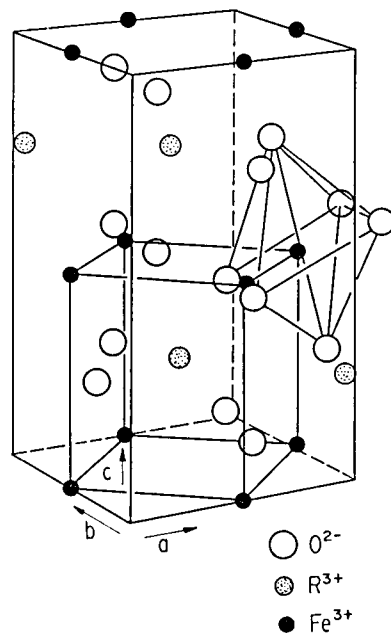
- 6) V. E. Buhrke: *Handbook of X-rays*, ed. by E. F. Kaelble (McGraw-Hill, New York, 1967) p. 3-1.
- 7) 西原美一, 中村彬: 電総研彙報 37 (1973) 502.
- 8) 日本物理学会編: 計算機による物理実験データ処理 (サイエンス社, 1973).
- 9) M. F. Bent, B. I. Persson and D. G. Agresti: *Comput. Phys. Commun.* 1 (1969) 67.  
B. L. Chrisman and T. A. Tumolillo: *Comput. Phys. Commun.* 2 (1971) 322.
- 10) 西原美一: 電総研彙報 39 (1975) 865.
- 11) 西原美一: 固体物理 11 (1976) 315.
- 12) C. Daniel and F. S. Wood: *Fitting Equations to Data* (John-Wiley and Sons, New York, 1971).
- 13) W. Kündig: *Nuclear Instrum. and Methods* 48 (1967) 219.
- 14) G. R. Hoy and S. Chandra: *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 961.
- 15) T. E. Sharon and C. C. Tsuei: *Phys. Rev. B* 5 (1972) 1047.
- 16) J. Hesse and A. Rübartsch: *J. Phys. E, Scientific Instrum.* 7 (1974) 526.
- 17) F. Varret, A. Gerard and P. Imbert: *Phys. Status solidi (b)* 43 (1971) 723.
- 18) B. Window: *J. Phys. E, Scientific Instrum.* 4 (1971) 401.

### 第3章 オーソフェライトクロマイト混晶 $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$

#### 第3.1節 序

希土類オーソフェライトおよびオーソクロマイト  $\text{RMO}_3$  ( $\text{R}=\text{希土類}$ ,  $\text{M}=\text{Fe}$  または  $\text{Cr}$ ) は、いずれも斜方晶系の変形ペロブスカイト型の結晶構造(第3.1図)を持つ反強磁性体で、磁気的には弱い強磁性を持つものが多い<sup>1)</sup>。このためオーソフェライトは磁気バブル材料の一つとして多くの研究がなされてきた。また、これらの物質には温度を変えるとスピン配列の変化する現象が存在する。このスピン再配列の機構については現在も研究が進められている<sup>2)</sup>。スピン再配列の生じない  $\text{YFeO}_3$  の一部を  $\text{Co}$  または  $\text{Mn}$  で置き換えた場合、スピン再配列が生じ、再配列の温度は  $\text{Co}$  または  $\text{Mn}$  の濃度に強く依存することが磁化測定などから調べられている<sup>3)</sup>。このような混晶系では  $\text{Fe}$  の磁気モーメントの大きさや  $\text{Fe}$  の受ける結晶場などが、まわりにくる磁性イオンが異なることにより変化している可能性がある。これらの微視的な変化を調べるには NMR やメスbauer効果が使われるが、混晶の成分比を広い範囲にわたって変えた場合、NMR の吸収線は広がりすぎて観測されにくくなることもあり、メスbauer効果は非常に有力な手段となる。筆者はメスbauer効果により、 $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  混晶系で  $\text{Fe}$  に与える  $\text{Cr}$  イオンの影響を調べた<sup>4,5)</sup>。このようなまわりにくる異種イオンの影響を調べる研究は、種々の酸化物磁性体で行われてきた<sup>6,7,8)</sup>。スピネル型のフェリ磁性体では、八面体位置の  $\text{Fe}$  の内部磁場が最近接の四面体位置にある磁性イオンの種類によって分布していることが Sawatzky et al.<sup>9)</sup>により観測された。ガーネットおよびオーソフェライトでは磁性イオンを非磁性イオンで置き換えたときの効果を調べる研究が数多くなされている<sup>6,7)</sup>。しかし、これらの物質で隣りにくる磁性イオンの効果をくわしく調べた研究はほとんどない<sup>9)</sup>。

筆者は、最近接磁性イオンが  $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場に与える効果を明らかにするため、メスbauer効果により  $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  および  $\text{TbFe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場の測定を行った<sup>4,5)</sup>。まわりにくる磁性イオンは超交換相互作用を通して内部磁場の結合定数および  $\text{Fe}$  の磁化の大きさに影響を与える。磁化の変化は局所的分子場理論<sup>10)</sup>で説明される。一方、内部磁場の結合定数の変化は主として supertransferred hyperfine field (STHF)<sup>11)</sup>の変化により生ずる。オーソフェライト中の



第3.1図  $\text{RFeO}_3$  の結晶構造

筆者は、最近接磁性イオンが  $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場に与える効果を明らかにするため、メスbauer効果により  $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  および  $\text{TbFe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場の測定を行った<sup>4,5)</sup>。まわりにくる磁性イオンは超交換相互作用を通して内部磁場の結合定数および  $\text{Fe}$  の磁化の大きさに影響を与える。磁化の変化は局所的分子場理論<sup>10)</sup>で説明される。一方、内部磁場の結合定数の変化は主として supertransferred hyperfine field (STHF)<sup>11)</sup>の変化により生ずる。オーソフェライト中の

$^{119}\text{Sn}$  の位置の STHF の測定結果は何人かの人達により報告されている<sup>7,12,13</sup>。ところが  $^{57}\text{Fe}$  については、いくつかの推定値が報告されているだけである<sup>11,14</sup>。これらの局所的効果のほかに、非局所的効果も存在する。すなわち、スピン波による低温でのスピンの縮み効果 zero-point spin reduction (ZPSR)<sup>15</sup> である。反強磁性体の混晶ではこの効果は重要な役割を持つ。 $\text{Cr}^{3+}$  の濃度が大きくなると、 $\text{Fe}^{3+}$  はまわりの Fe から孤立してくる。その結果、ZPSR の大きさは変化する。特に、 $\text{Fe}^{3+}$  が  $\text{Cr}^{3+}$  と強磁性的に結合している場合には、 $\text{Fe}^{3+}$  の ZPSR は  $\text{Cr}^{3+}$  の濃度が大きくなると消失してしまうと予想される。したがって、Fe の内部磁場は Cr 濃度が大きくなると増加すると思われる。ところが、ZPSR の大きさは3次元の反強磁性体では全体の数%にしかならず、観測された内部磁場から ZPSR の寄与をきれいに分離することはむずかしい。筆者は、 $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  の混晶系で、局所的な環境効果をくわしく調べることにより、非局所的な ZPSR の効果を分離することができた。ここでは、 $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場に与える  $\text{Cr}^{3+}$  イオンの局所的効果および非局所的効果を明らかにし、これらの解析結果を用いて、超交換相互作用の大きさおよび符号などについて検討する。

## 第 3.2 節 実験結果

### 3.2.1 試料

試料は 99.99% 以上の純度を持つ  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を原料として、焼結法により得られた多結晶である。原料を秤量後プレスし  $1000^\circ\text{C}$  で 3 時間焼き、再び粉末にしてプレスして  $1400^\circ\text{C}$  で 18 時間焼結した。雰囲気はいずれも空気中である。Fe 濃度の少ない試料には、 $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 2~0.5% 加えた  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を原料として用いた。こうして得られた多結晶の X 線回折パターンは Pbnm のオーソフェライト相のみのパターンであった。メスbauer効果の測定には、焼結後粉末にしたものを  $1100^\circ\text{C}$  で 3 時間熱処理し歪を取り除いたものを用いた。

### 3.2.2 $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ の室温でのメスbauerアースペクトル

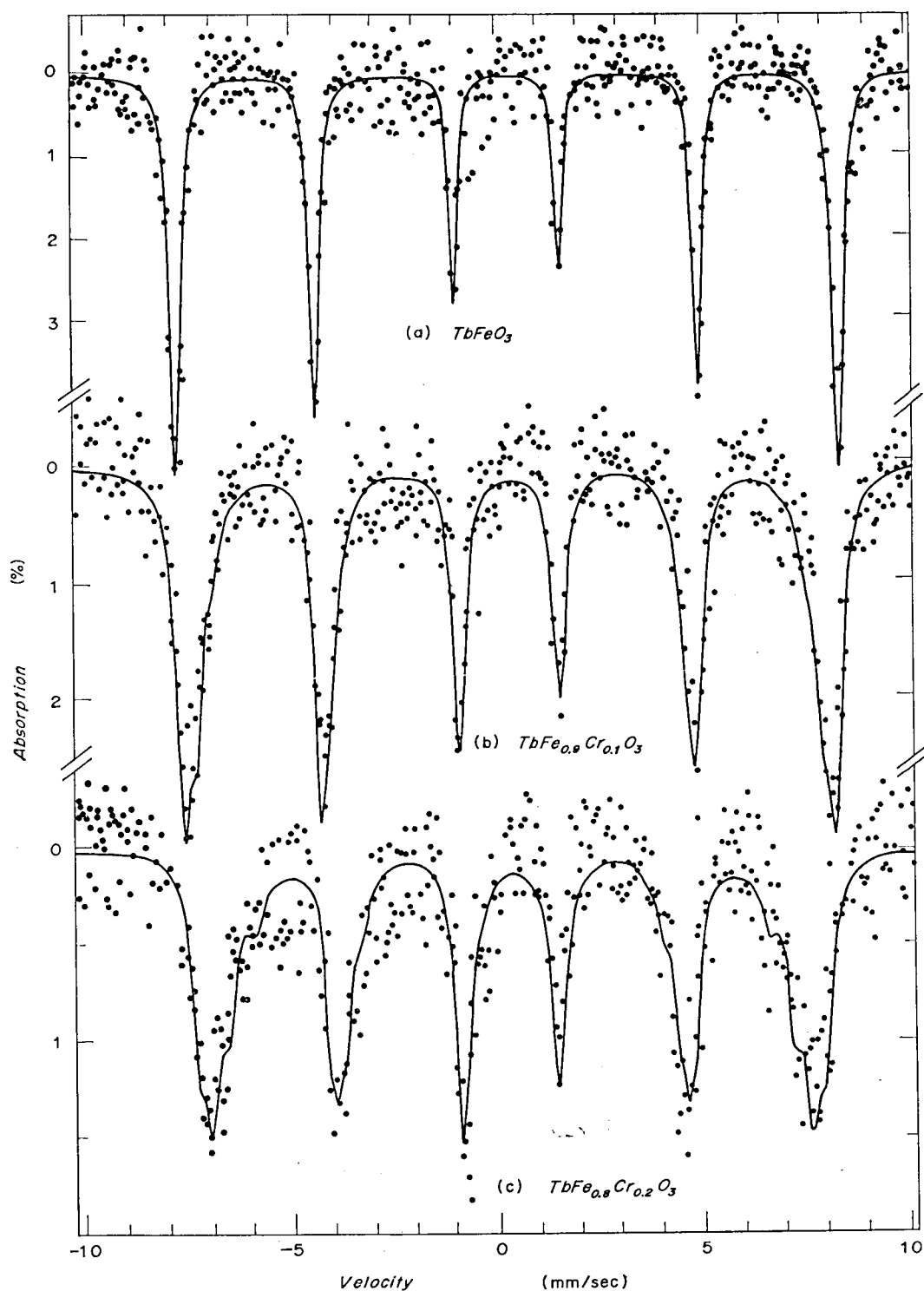
第 3.2 図 (a)(b)(c) に Cr 濃度  $x$  が 0, 0.1 および 0.2 の試料の室温でのメスbauerアースペクトルを示す。 $x=0$  の  $\text{TbFeO}_3$  のスペクトルから

$$\text{内部磁場 } H = (502 \pm 2) \text{ kOe}$$

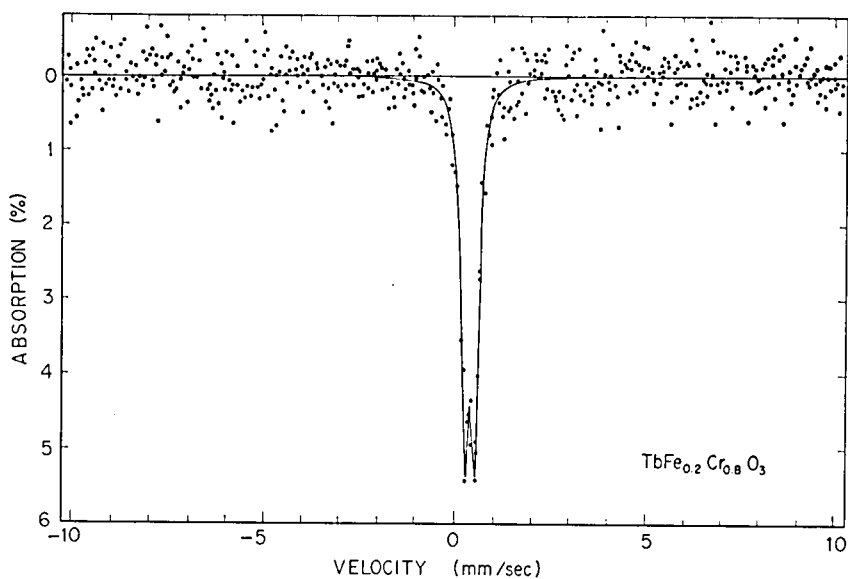
$$\text{四極子結合定数 } \epsilon = \frac{1}{4} e^2 q Q = (-0.013 \pm 0.03) \text{ mm/sec}$$

$$\text{アイソマーシフト (金属鉄基準) } 4E_{\text{I.S.}} = (0.35 \pm 0.02) \text{ mm/sec}$$

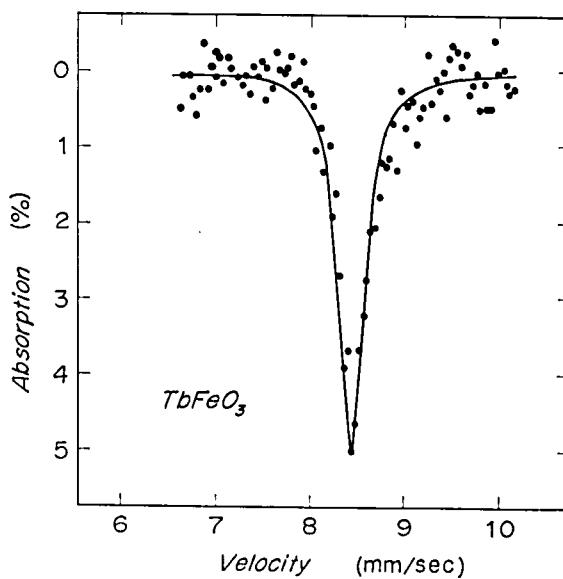
が得られた。この結果は Eibschütz et al.<sup>16</sup> により測定された値  $H = (500 \pm 2) \text{ kOe}$ ,  $\epsilon = (0.018 \pm 0.03) \text{ mm/sec}$  および  $4E_{\text{I.S.}} = (0.37 \pm 0.01) \text{ mm/sec}$  と誤差の範囲内で一致している。 $x=0.1$ , 0.2 と Cr 濃度が増すにつれ、6 本の吸収線は内側により内部磁場は減少する。50% 以上 Cr の入った試料は室温では常磁性を示し、電場勾配により分裂した 2 本の吸収線が観測される。第 3.3 図



第 3.2 図 室温におけるメスバウアースペクトル ( $TbFe_{1-x}Cr_xO_3$ :  $x=0, 0.1$  および  $0.2$ )。



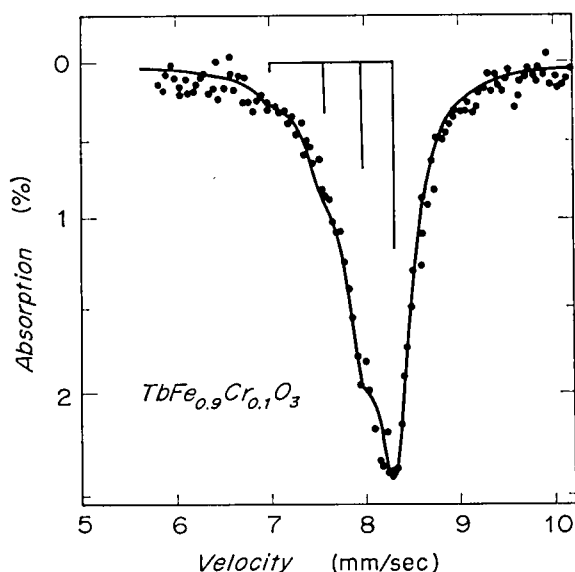
第 3.3 図  $\text{TbFe}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_3$  の室温でのメスバウースペクトル。



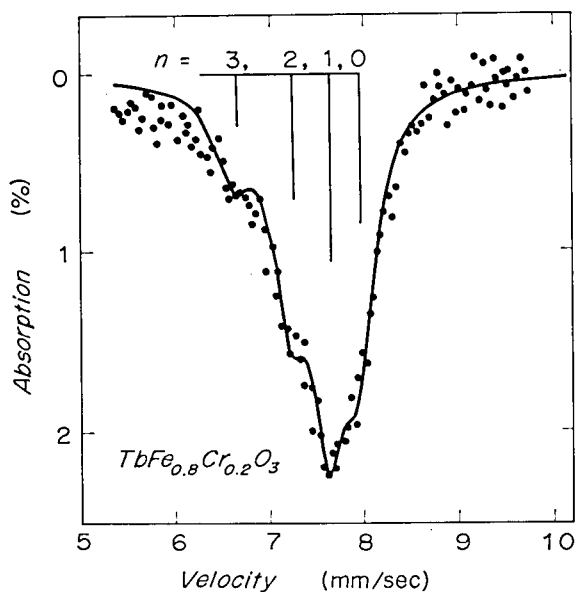
第 3.4 図  $\text{TbFeO}_3$  の一番外側の吸収線の形。

に  $x=0.8$  の試料の室温でのスペクトルを示す。Cr の濃度が増加すると Fe の内部磁場および Néel 温度は減少する。したがって、Cr—Cr 間の超交換相互作用は Fe—Fe 間の相互作用より弱いことがわかる。

第 3.2 図のスペクトルのもう 1 つの特徴は、吸収線の幅が Cr の濃度の増加とともに増加していることである。その増加は外側の吸収線になるほど著しい。室温で常磁性の試料  $x=0.5, 0.8, 0.98$  のスペクトルの線幅は約  $0.25\text{mm/sec}$  で Cr の濃度による変化はない。この結果は、この混



第 3.5 図  $\text{TbFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$  の一番外側の吸収線の形。



第 3.6 図  $\text{TbFe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$  の一番外側の吸収線の形。

晶系では  $^{57}\text{Fe}$  のとに Fe がくるか Cr がくるかにより内部磁場は大きく影響を受けるが電場勾配はあまり変化を受けないことを示している。Fe のまわりくる Cr の個数に分布があるために  $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場に分布が生じたとすると、吸収線の形に Cr の確率分布の影響が現われるはずである。1 番外側の吸収線について、さらに時間をかけて測定したスペクトルを第 3.4 図 ( $x=0$ )、第 3.5 図 ( $x=0.1$ )、第 3.6 図 ( $x=0.2$ ) に示す。  $\text{TbFeO}_3$  の場合は 1 本の吸収線で表わせる。 $x=0.1$  になると吸収線の低エネルギー側の傾きが高エネルギー側に比べゆるくなっている。

$x=0.2$  になると吸収線の形に構造が見られるようになる。第3.5図、第3.6図の実線は、ローレンツ形吸収線を重ね合わせたもので、図の上部に各吸収線の位置と相対強度を棒線で示した。各ローレンツ形吸収線の線幅は  $x=0$  の場合よりも約38% 広いものが実験スペクトルに良く合った。 $x=0.2$  の場合に低エネルギー側の傾きが実線とずれているのは、第2隣接あるいはもっと離れた位置に存在する Cr イオンの影響が現われているためであろうと考えられる。

$\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  の結晶構造は、第3.1図に示す変形ペロブスカイト型であり、単位胞には4個の Fe または Cr イオンが含まれている<sup>17)</sup>。Fe イオンは酸素を通して6個の Fe または Cr イオンにとり囲まれている。第3.5図および第3.6図のメスバウアースペクトルは、Fe のまわりの6個の最近接位置に入る Cr イオンの数が分布していることにより、Fe の内部磁場が分布していることを示している。Cr イオンが試料全体に一樣に分布していると仮定すると、Fe のとなりに Cr イオンが  $n$  個くる確率  $P(n)$  は

$$P(n) = \frac{6!}{n!(6-n)!} x^n (1-x)^{6-n} \quad (3.1)$$

となる。(3.1) 式から計算した生成確率と、 $x=0.1$  および  $0.2$  のメスバウアースペクトルの強度の解析から得られた生成確率を比較すると表3.1に示すようになる。計算値と実験値はかなり良く合っている。この結果は、Cr イオンはほぼ一樣に試料全体に広がっていることを示している。

表3.2に各試料の、隣りにくる Cr の個数によって分けた  $^{57}\text{Fe}$  内部磁場の値  $H_n$ ，金属鉄を基準にしたアイソマーシフト  $\Delta E_{I.s.}$  および四極子結合定数  $\epsilon$  の値を示す。

表 3.1  $n$  によって分けられた site の生成確率。

$n$	0	1	2	3	4
$x=0.1$ (実験値)	0.56	0.32	0.10	0.02	—
(計算値)	0.531	0.354	0.098	0.015	0.001
$x=0.2$ (実験値)	0.29	0.36	0.24	0.10	—
(計算値)	0.262	0.393	0.246	0.082	0.015

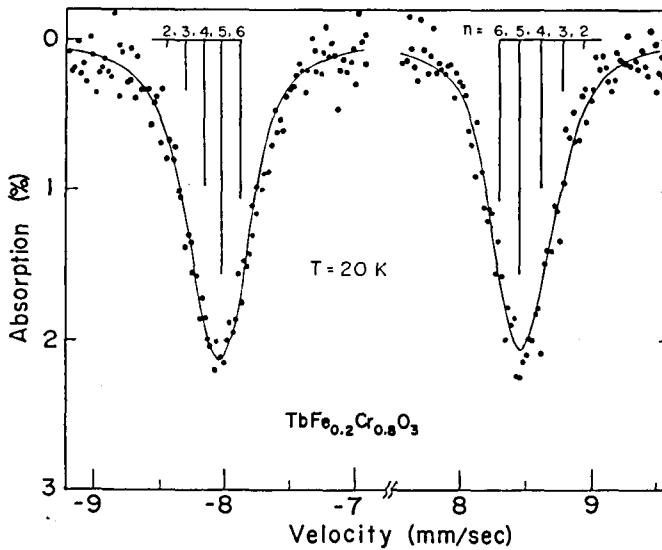
表 3.2  $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  の室温のメスバウアー効果より求めた定数。

$x$	$H_n$ (kOe)				$\Delta E_{I.s.}$ (mm/sec)	$\epsilon$ (mm/sec)
	$H_0$	$H_1$	$H_2$	$H_3$		
0.0	502±2				0.35±0.02	—0.013±0.03
0.1	490±5	470±10	442±12	407±15	0.38±0.02	+0.025±0.03
0.2	473±5	453±10	426±12	391±15	0.42±0.04	+0.010±0.05
0.5	—				0.39±0.04	0.132±0.04
0.8	—				0.38±0.04	0.125±0.04
0.98	—				0.39±0.04	0.108±0.04

( $x=0.5, 0.8, 0.98$  の  $\epsilon$  の値は絶対値)

### 3.2.3 $^{57}\text{Fe}$ の内部磁場の温度変化

$^{57}\text{Fe}$  の内部磁場  $H_n$  は、となりにくる Cr の個数  $n$  が大きくなるほど減少する。となりに Cr が 1 個きたときの減少量は、 $n$  が大きくなるほど大きくなる。低温では、この Cr の数の差による内部磁場間隔 ( $H_n - H_{n-1}$ ) は  $n$  によらずほぼ等しくなる。第 3.7 図は  $\text{TbFe}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_3$  の 20K におけるスペクトルの、一番外側の吸収線の形を示したものである。実線は試料中の Cr イオンの分布が一様であると仮定して計算機により合わせたものである。 $n$  により分けられた位置の各ローレンツ形吸収線の線幅は、20~30%  $\text{TbFeO}_3$  より広いものがよく合った。これは双極子磁場による広がりであろうと考えられる。Fe のとなりに Cr が 1 個きたときの内部磁場の減少の大きさ  $\Delta H$  は約 9.2kOe である。表 3.3 に各試料の、 $T \leq 0.16T_N$  の低温で測定した確率分布最大の位置の内部磁場  $H_0$  および  $\Delta H$  の値を示す。表には  $\text{TbFe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$  の値も示した。Cr が 1 個きたときの内部磁場の減少の大きさ  $\Delta H$  は、Cr 濃度によらずほとんど一定である。このことは、内部磁場分布

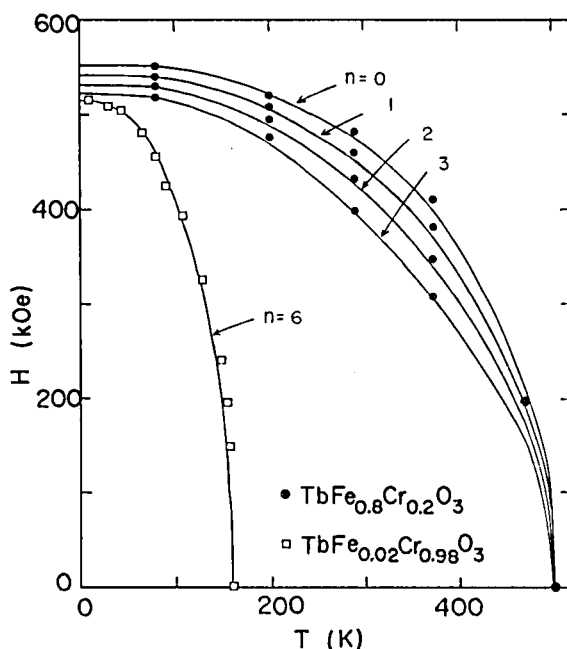


第 3.7 図  $\text{TbFe}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_3$  の 20K における外側の 2 本の吸収線の形。

表 3.3  $T \leq 0.16T_N$  の温度で測定した  $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  および  $\text{TbFe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$  の内部磁場。 $H_0$  は生成確率最大の位置の内部磁場の値、 $\Delta H$  は  $^{57}\text{Fe}$  の最近接位置中の 1 個の Fe を Cr で置き換えたときの内部磁場の減少量を表わす。 $x=0$  の値は文献 16) による。

	$H_0$ (kOe)	$\Delta H$ (kOe)	$T$ (K)
$\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$	$x=0$	$550 \pm 2$	0
	$x=0.2$	$542 \pm 2$	$9.1 \pm 0.5$
	$x=0.5$	$537 \pm 5$	$9.2 \pm 0.5$
	$x=0.8$	$510 \pm 2$	$9.3 \pm 0.5$
	$x=0.98$	$516 \pm 2$	8
$\text{TbFe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$		$552 \pm 2$	$8.6 \pm 0.5$





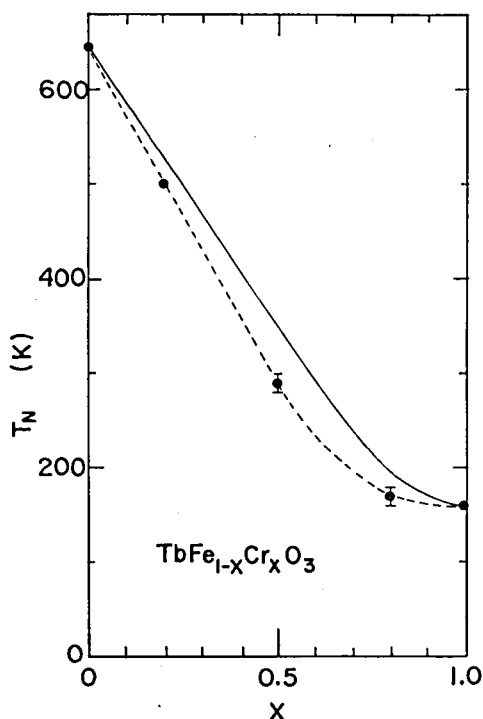
第3.8図  $^{57}\text{Fe}$  の最近接位置中の Cr イオンの数  $n$  によって分けた内部磁場の温度変化。実線は分子場理論による計算値。

の主要な原因が局所的な環境効果であることを示している。

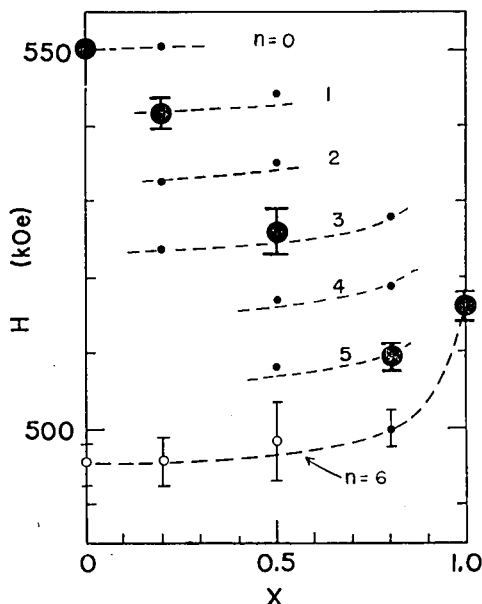
最近接位置にくる Cr イオンの個数  $n$  により分けられた内部磁場  $H_n$  の温度変化を、 $\text{TbFe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$  および  $\text{TbFe}_{0.02}\text{Cr}_{0.98}\text{O}_3$  の場合について第3.8図に示す。 $\text{TbFe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$  の場合、 $n$  によって分けられた内部磁場の間隔は高温になるほど大きくなる。Néel 温度近傍では6本の吸収線が重なってきて、 $n$  による内部磁場の分離はできなかった。 $\text{TbFe}_{0.02}\text{Cr}_{0.98}\text{O}_3$  中の Fe は約90%近くが6個の Cr イオンに囲まれており、吸収線に構造は観測されなかった。

$\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  の Néel 温度は、第3.9図に示すような変化をする。Néel 温度は Cr 濃度に比例して減少するのではなく、 $x=0$  から  $\sim 0.5$  付近までは直線的に急に減少し、その後変化はゆるくなり  $\text{TbCrO}_3$  の Néel 温度に近づく。

第3.10図は低温における内部磁場  $H_n$  の Cr 濃度変化を示す。大きい黒丸は生成確率最大の Fe の位置の内部磁場を示す。白丸印は Fe のとなりに Cr が1個きたときの内部磁場の減少量から、Cr が6個きたときの値を見積もったものである。 $n=6$  の内部磁場は、局所的環境効果を取り除いた変化を示す。すなわち、試料中の Cr 濃度を増やしたときの非局所的効果による内部磁場の変化を示している。非局所的効果により、内部磁場は Cr 濃度が80%を越えると急激に増加する。



第 3.9 図  $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  の Néel 温度の Cr 濃度依存性。実線は  $J_{\text{Fe-Fe}}/k_B = -18.5\text{K}$ ,  $|J_{\text{Fe-Cr}}/k_B| = 7.3\text{K}$ ,  $J_{\text{Cr-Cr}}/k_B = -10.7\text{K}$  として分子場理論から計算した値を示す。



第 3.10 図  $T \leq 0.16T_N$  で測定した  $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場。大きい黒丸は生成確率最大の環境中の  $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場を示す。n は Fe の最近接位置中の Cr 数で、白丸は  $n=6$  への外挿値である。

### 第 3.3 節 実験結果の解析

#### 3.3.1 内部磁場の温度変化

$\text{Fe}^{3+}$  イオンのスピンの時間平均値を  $\bar{S}_{\text{Fe}}$ , 内部磁場の結合定数を  $A$  とすると, Fe の位置での内部磁場  $H$  は次式で表わせる。

$$H = A \cdot \bar{S}_{\text{Fe}} \quad (3.2)$$

Fe のまわりの Fe が Cr に置き換えられたとき, 内部磁場の減少する原因としては, つぎの 2 つが考えられる。すなわち

1. Fe と Cr のスピンの大きさの違いおよび  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$  の超交換相互作用の大きさの違いにより, Fe 原子の磁化の大きさ  $\bar{S}_{\text{Fe}}$  が減少する効果
2.  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Cr}^{3+}$  のスピンの大きさおよび電子配置の違いにより, 共有結合性を通してつくられる結合定数  $A$  が変化する効果

である。十分低温では  $\text{Fe}^{3+}$  のスピンの大きさは環境によらず飽和してしまうので、となりに  $\text{Cr}$  がきたことによる内部磁場の変化は結合定数  $A$  の変化により生ずる変化である。 $A$  の変化を除いた内部磁場の温度変化は、磁化  $\bar{S}_{\text{Fe}}$  の変化による。 $\text{Fe}^{3+}$  および  $\text{Cr}^{3+}$  の磁化の温度変化は、局所的分子場理論<sup>10)</sup>で計算できる。

最近接位置に  $\text{Cr}^{3+}$  が  $n$  個きた  $\text{Fe}^{3+}$  および  $\text{Cr}^{3+}$  の位置に働く平均の分子場はつぎのように書ける。

$$h_{\text{Fe}}^{(n)} = \{2J_{\text{Fe-Fe}} \cdot (6-n) \langle \bar{S}_{\text{Fe}} \rangle + 2J_{\text{Fe-Cr}} \cdot n \langle \bar{S}_{\text{Cr}} \rangle\} / g\mu_B \quad (3.3)$$

$$h_{\text{Cr}}^{(n)} = \{2J_{\text{Fe-Cr}} \cdot (6-n) \langle \bar{S}_{\text{Fe}} \rangle + 2J_{\text{Cr-Cr}} \cdot n \langle \bar{S}_{\text{Cr}} \rangle\} / g\mu_B \quad (3.4)$$

ここで、 $J_{A-B}$  は  $A$  および  $B$  イオン間の超交換相互作用の大きさ、 $\mu_B$  は Bohr 磁子、 $\bar{S}$  はスピンの時間平均を表わし  $\langle S \rangle$  はすべての  $\text{Fe}$  または  $\text{Cr}$  位置についての平均（空間的平均）を表わす。すなわち

$$\langle \bar{S}_{\text{Fe}} \rangle = \sum_{m=0}^6 p(m) \cdot \bar{S}_{\text{Fe}}^{(m)} \quad (3.5)$$

$$\langle \bar{S}_{\text{Cr}} \rangle = \sum_{m=0}^6 p(m) \cdot \bar{S}_{\text{Cr}}^{(m)} \quad (3.6)$$

とかける。 $p(m)$  は (3.1) 式により与えられる。Brillouin 関数

$$B_J[x] = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J} x \quad (3.7)$$

を用いると、となりに  $n$  個の  $\text{Cr}$  イオンがきた  $\text{Fe}$  および  $\text{Cr}$  原子の磁化は、それぞれ次式のように書ける。

$$\bar{S}_{\text{Fe}}^{(n)} = \frac{5}{2} B_{5/2} \left[ \frac{5}{2} \cdot \frac{g\mu_B h_{\text{Fe}}^{(n)}}{k_B T} \right] \quad (3.8)$$

$$\bar{S}_{\text{Cr}}^{(n)} = \frac{3}{2} B_{3/2} \left[ \frac{3}{2} \cdot \frac{g\mu_B h_{\text{Cr}}^{(n)}}{k_B T} \right] \quad (3.9)$$

$^{57}\text{Fe}$  の位置での内部磁場  $H_n$  は (3.8) 式の磁化に比例する。すなわち

$$H_n(T=T) = H_n(T=0) \cdot \frac{\bar{S}_{\text{Fe}}^{(n)}}{(5/2)} \quad (3.10)$$

となる。

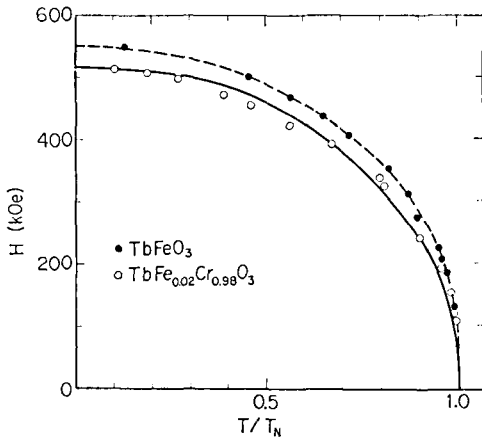
$\text{TbFe}_{0.02}\text{Cr}_{0.98}\text{O}_3$  の試料では、 $\text{Fe}$  イオンの 89% が 6 個の  $\text{Cr}$  イオンに囲まれている。したがって、吸収線のピークの位置での内部磁場は (3.8) 式で  $n=6$  としたときの  $\text{Fe}$  の磁化に比例すると考えられる。すなわち

$$\frac{H_6(T=T)}{H_6(T=0)} = B_{5/2} \left[ \frac{5}{2} \cdot \frac{12J_{\text{Fe-Cr}}}{k_B T} \langle \bar{S}_{\text{Cr}} \rangle \right] \quad (3.11)$$

となる。もし  $\langle \bar{S}_{\text{Cr}} \rangle$  が  $S=3/2$  および  $T_N=159\text{K}$  としたときの

$$\langle \bar{S} \rangle = \bar{S} = S \cdot B_S \left[ \frac{3S}{S+1} \frac{\bar{S}/S}{T/T_N} \right] \quad (3.12)$$

から計算できるとすると、内部磁場の温度変化は (3.11) 式より求まる。第 3.11 図に  $\text{TbFe}_{0.02}-$

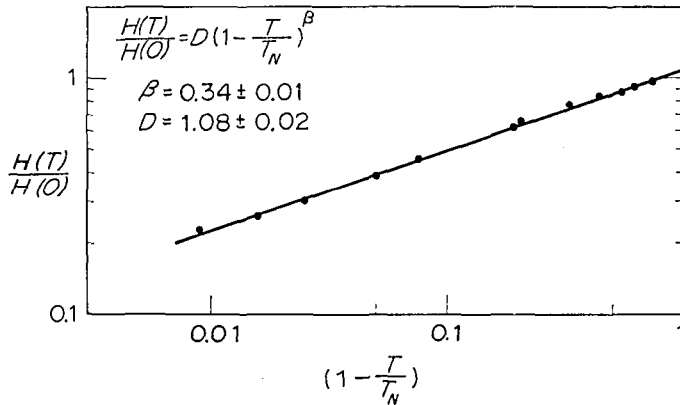


第3.11図 TbFeO<sub>3</sub> および TbFe<sub>0.02</sub>Cr<sub>0.98</sub>O<sub>3</sub> 中の <sup>57</sup>Fe の内部磁場の  $T/T_N$  の依存性。TbFeO<sub>3</sub> のデータは文献16) による。

$$\beta = 0.34 \pm 0.01$$

$$D = 1.08 \pm 0.02$$

である。グリーン関数の理論からハイゼンベルグモデルに対して計算された  $\beta$ ,  $D$  の値は  $0.54 < T_c < 0.86$  の範囲で,  $\beta = 1/3$ ,  $D = 1.11$  であり<sup>9)</sup>, 実験は良い一致を示す。



第3.12図 TbFe<sub>0.02</sub>Cr<sub>0.98</sub>O<sub>3</sub> 中の Fe の内部磁場の  $(1 - \frac{T}{T_N})$  依存性。

Cr<sub>0.98</sub>O<sub>3</sub> 中の <sup>57</sup>Fe の内部磁場の  $T/T_N$  依存性を示す。図中の実線は

$$|J_{Fe-Cr}/k_B| = 7.3K$$

として, (3.11) 式から計算した温度変化である。第3.8図の  $n=6$  の実線はこの温度変化を示す。第3.11図には比較のため TbFeO<sub>3</sub> の温度変化ものせた。

Néel 温度付近では, 磁化の温度変化はつぎの式に従うことが知られている<sup>18)</sup>。

$$\frac{H(T)}{H(0)} = \frac{\bar{S}}{5/2} = D \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta \quad (3.13)$$

第3.12図に TbFe<sub>0.02</sub>Cr<sub>0.98</sub>O<sub>3</sub> の内部磁場  $H_6(T)/H_6(0)$  と  $1 - T/T_N$  の関係を示す。図から得られた指数  $\beta$  と  $D$  の値は

つぎに, TbFe<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> の内部磁場の温度変化をみてみる。局所的分子場理論で取り扱うためにはまず  $\langle \bar{S}_{Fe} \rangle$  および  $\langle \bar{S}_{Cr} \rangle$  の温度変化を決めなければならない。 $\langle \bar{S}_{Fe} \rangle$  は測定された内部磁場の値  $H_n$  から (3.10) 式より  $\bar{S}_{Fe}^{(n)}$  を求め, (3.5) 式に代入することにより, 実験的に見積もることができる。この値は  $S=5/2$  および  $T_N=500K$  として (3.12) 式より計算される値にほぼ等し

かった。そこで、 $\langle \bar{S}_O \rangle$  も  $S=3/2$ ,  $T_N=500\text{K}$  としたときの (3.12) 式で近似できるとすると、(3.8) 式より種々の  $n$  に対する磁化が計算できる。こうして計算される内部磁場の温度変化が第 3.8 図の  $H_n$  の温度変化に最も良く合うように、超交換相互作用  $J_{\text{Fe-Fe}}$  および  $J_{\text{Fe-Cr}}$  の大きさを求めると

$$J_{\text{Fe-Fe}}/k_B = -15.2\text{K}$$

$$|J_{\text{Fe-Cr}}/k_B| = 9.9\text{K}$$

となる。第 3.8 図の実線は、これらの値を用いて計算した内部磁場の温度変化である。TbFe<sub>0.8</sub>-Cr<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> の内部磁場の温度変化および  $n$  依存性は局所的分子場理論でかなり良く説明できる。 $J_{\text{Fe-Cr}}$  の符号は内部磁場の温度変化および  $n$  依存性からは決まらない。

### 3.3.2 Néel 温度の Cr 濃度依存性

フッ化物混晶の Néel 温度は、分子場理論から導びかれる結果にかなり良く合うことが Hashimoto<sup>20)</sup> により明らかにされた。酸化物混晶系においても、この結果は適用できると考えられる。分子場理論から導びかれる結果によると Néel 温度は次式のようになる。

$$T_N = \frac{1}{2} \{ (1+x) T_N^{\text{Fe}} + x T_N^{\text{Cr}} \} + \left[ \frac{1}{4} \{ (1-x) T_N^{\text{Fe}} + x T_N^{\text{Cr}} \}^2 + x(1-x) \{ (T_N^{\text{Fe-Cr}})^2 - T_N^{\text{Fe}} T_N^{\text{Cr}} \} \right]^{1/2} \quad (3.14)$$

ここで  $T_N^{\text{Fe}}$  は TbFeO<sub>3</sub> の、 $T_N^{\text{Cr}}$  は TbCrO<sub>3</sub> の Néel 温度である。また  $T_N^{\text{Fe-Cr}}$  は Fe および Cr のスピンの大きさ  $S_{\text{Fe}}$  および  $S_{\text{Cr}}$  を用い、

$$T_N^{\text{Fe-Cr}} = 4 \{ S_{\text{Fe}}(S_{\text{Fe}}+1) \cdot S_{\text{Cr}}(S_{\text{Cr}}+1) \}^{1/2} J_{\text{Fe-Cr}}/k_B$$

と書ける。TbFeO<sub>3</sub> の  $T_N^{\text{Fe}}$  を 647K<sup>16)</sup>、TbCrO<sub>3</sub> の  $T_N^{\text{Cr}}$  を 159K とし、 $|J_{\text{Cr-Cr}}/k_B|$  として TbFe<sub>0.02</sub>-Cr<sub>0.98</sub>O<sub>3</sub> の内部磁場の温度変化から求めた値 7.3K を用いると、(3.14) 式から求まる  $T_N$  の濃度変化は第 3.9 図に示す実線のようになる。下に凸の実験結果は、定性的には分子場理論の結果で説明できることがわかる。

### 3.3.3 低温における内部磁場

Fe<sup>3+</sup> の内部磁場  $H$  は一般的に

$$H = (A_c + A_{\text{cov}} + A_{\text{dip}}) \cdot \bar{S}_{\text{Fe}} \quad (3.15)$$

$$A_{\text{cov}} = A_{\text{STHF}} + A_{\text{red}} + A_{\text{cov}}' \quad (3.16)$$

と表わせる<sup>14,21)</sup>。ここで  $A_c \bar{S}_{\text{Fe}}$  は自由な Fe<sup>3+</sup> イオンの内殻分極による内部磁場を与える。 $A_{\text{cov}} \bar{S}_{\text{Fe}}$  は波動関数がとなりの陰イオンと混合することにより生ずる変化すなわち共有結合による変化を示す。 $A_{\text{dip}} \bar{S}_{\text{Fe}}$  はまわりのイオンの磁気モーメントにより生ずる双極子場をあらわす項である。共有結合による結合定数の変化は (3.16) 式のように 3 種類に分けて考えることができる。 $A_{\text{STHF}} \bar{S}_{\text{Fe}}$  は supertransferred hyperfine field の呼ばれている内部磁場であり、陰イオンの波動

関数と陽イオン波動関数の重なりおよび混合効果を通して、となりの磁性イオンのスピンによりつくられる内部磁場である<sup>11)</sup>。 $A_{\text{red}}\bar{S}_{\text{Fe}}$  は陰イオンと磁性イオンの波動関数の混合効果を通して、磁性イオンのスピンの陰イオンの軌道に移されることにより生ずる内部磁場の減少をあらわす。 $A_{\text{cov}}\bar{S}_{\text{Fe}}$  は共有結合による変化の残りの項である。Boekema et al.<sup>14)</sup>によれば、この項は Fe の s 軌道波動関数の重なりおよび混合効果が上向きスピン状態と下向きスピン状態で差があることにより生ずる。

(3.15) 式の中で、 $A_c$ を除く項はいずれも最近接陽イオンの影響を受ける。最初に Fe のとなりの酸素の効果、すなわち  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{O}^{2-}$  間の距離が変化したときの  $A_{\text{red}}$  および  $A_{\text{cov}}$  の変化についてみる。表 3.4 に酸素を配位した  $\text{Fe}^{3+}$  の内部磁場結合定数の値を示す。酸素イオンと  $\text{Fe}^{3+}$  イオンの距離が約 20% 変化しても、結合定数は 0.5% 以下しか変化しない。また最近接の非磁性イオンの種類にもほとんど依存しない。したがって、 $A_{\text{red}}$  および  $A_{\text{cov}}$  は酸素イオンと  $\text{Fe}^{3+}$  イオン間の距離および最近接陽イオンの種類にあまりよらないと考えることができる。X 線回折によると、 $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  系での格子定数の変化は約 1% 位であり、 $A_{\text{red}}$  および  $A_{\text{cov}}$  は最近接位置に  $\text{Cr}^{3+}$  イオンがきたことによる内部磁場の変化の原因にはなっていないと結論できる。つぎに双極子場についてみる。結晶構造から予想される双極子場の大きさは  $\sim 0.2\text{ kOe}$  程度である。この値は実験誤差よりも小さく、となりにくる Cr の数によって分けたメスbauer吸収線の線幅を広げる効果を持つものと考えられる。以上の結果から、最近接位置に Cr がきたことによる低温における内部磁場の減少は、STHF の減少によるものと結論できる。

表 3.4 酸素を配位した  $\text{Fe}^{3+}$  の内部磁場結合定数  $A$ 。

Crystal	Metal-oxygen distance (Å)	T (K)	Hyperfine coupling $ A /\text{h}$ (sec)
$\text{MgO}^{1)}$	2.10	4.2	$10.059 \pm 0.001$
$\text{CaO}^{1)}$	2.40	4.2	$10.05 \pm 0.05$
$\text{Al}_2\text{O}_3^{2)}$	1.98	4.2	$10.09 \pm 0.05$
	1.85		

1) P. R. Locher and S. Geschwind : Phys. Rev. **139** (1965) A 1277.

2) G. K. Wertheim and J. P. Remeika : Phys. Letters **10** (1964) 14.

最近接の Cr イオン数  $n$  によって分けた低温での内部磁場の  $n$  による差は、となりに  $\text{Fe}^{3+}$  がきたことによりつくられる STHF と  $\text{Cr}^{3+}$  がきたことによりつくられる STHF の差を与える。80K で測定された  $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場は、 $\text{TbFe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$  の場合

$$551 - (9.1 \pm 0.5)n_{\text{Cr}} \text{ kOe}$$

$\text{TbFe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$  の場合

$$552 - (8.6 \pm 0.5)n_{\text{Al}} \text{ kOe}$$

となった。ここで  $n_{\text{Cr}}$ ,  $n_{\text{Al}}$  はそれぞれ最近接 Cr の数および Al の数である。 $\text{Al}^{3+}$  イオンは非磁性なので  $\text{Al}^{3+}$  がきたことによる内部磁場の減少量は  $\text{Fe}^{3+}$  が消えたことによる減少量であり、 $\text{Fe}^{3+}$  がつくる STHF に等しい。また、となりに  $\text{Cr}^{3+}$  がきたことによる減少は、 $\text{Fe}^{3+}$  がつくる STHF と  $\text{Cr}^{3+}$  がつくる STHF の差を与えることになる。したがって、1 個の最近接  $\text{Fe}^{3+}$  によりつくら

れる STHF は  $(8.6 \pm 0.5)$  kOe であり,  $\text{Cr}^{3+}$  によりつくられる STHF は  $(-0.5 \pm 1)$  kOe となる。

表 3.5  $\text{Fe}^{3+}$  および  $\text{Cr}^{3+}$  により  $^{57}\text{Fe}$  の位置につくられる STHF。

Nearest neighbor atom	STHF (kOe)
Fe	$8.6 \pm 0.5$
Cr	$-0.5 \pm 1$

### 3.3.4 低温における内部磁場の Cr 濃度による変化

第3.10図に示すように, 低温での内部磁場は, Cr 濃度が80%を越えると急に増加する。この増加は局所的な環境効果によるものではなく, 結晶全体にわたる非局所的効果によるものである。最近接 Cr イオン数  $n=6$  で示される内部磁場は, Cr 濃度が0から100%まで増えるにしたがい  $(20 \pm 5)$  kOe 増加する。この値は  $\text{TbFeO}_3$  の内部磁場 550 kOe の  $(3.5 \pm 0.9)$  %に相当する。

反強磁性体の基底状態は, スピンの零点運動による量子効果のために, 上向きスピン格子は全部上向きスピン, 下向きスピン格子は全部下向きスピンによって占められているような状態にはならない。これは zero-point spin reduction と呼ばれている。理論的な計算によると, 立方品の反強磁性体ではこのスピンの縮みは

$$4S = S - \langle S \rangle_{T=0} = 0.078$$

となる<sup>15)</sup>。この大きさは, 混晶の場合には濃度変化を持つ。母体のスピンを  $S_h$ , これと反強磁性的に結合した不純物スピンを  $S_i$  とすると, 不純物スピン  $S_i$  のスピンの縮みは摂動論からつぎのように計算される<sup>22)</sup>。

$$\frac{4S_i}{4S_h} = \frac{S_i(16S_h - 1)^2}{S_h \{(8 + 7/J_0)S_h + S_i - 1\}^2} \quad (3.17)$$

ここで,  $4S_i$  は不純物スピンの縮み,  $4S_h$  は母体のスピンの縮みを表わす。 $J_0$  は交換相互作用の比で

$$J_0 = J_{\text{host-impurity}} / J_{\text{host-host}}$$

である。

つぎに,  $\text{TbCrO}_3$  を母体とした  $\text{Fe}^{3+}$  スピンの縮みについて検討してみる。まず  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Cr}^{3+}$  スピンの結合が反強磁性的であると仮定して (3.17) 式よりスピンの縮みを計算する。 $S_i = S_{\text{Fe}} = 5/2$ ,  $S_h = S_{\text{Cr}} = 3/2$  とし, 超交換相互作用を  $J_{\text{Fe-Cr}}/k_B = -7.3\text{K}$ ,  $J_{\text{Cr-Cr}}/k_B = -10.7\text{K}$  ととると,  $4S_i \approx 4S_h = 0.078$  となる。したがって,  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Cr}^{3+}$  の結合が反強磁性的な場合には, スピンの縮みはほとんど濃度変化を示さないことになる。 $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Cr}^{3+}$  の結合が強磁性的な場合には (3.17) 式は使えない。摂動の一次では, 不純物  $\text{Fe}^{3+}$  のスピンの縮みはなくなる。すなわち,  $\text{TbCrO}_3$  中の  $\text{Fe}^{3+}$  のスピンはほとんど縮みがなく  $4S_i \approx 0$  である。 $\text{TbFeO}_3$  中の  $\text{Fe}^{3+}$  のスピンは  $4S = 0.078$  の縮みがあるので, Fe の内部磁場は Cr 濃度が大きくなると増加することになる。 $\text{TbFeO}_3$  と  $\text{TbCrO}_3$  との間での内部磁場の増加量は約 17 kOe と見積もられる。第3.10図で観測された

非局所的な効果による内部磁場の増加量は約 20kOe であり,  $J_{\text{Fe-Cr}}$  を正としたときに予想される変化量に非常に近い値である。

### 第 3.4 節 考察

#### 3.4.1 超交換相互作用の大きさ

$\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場の温度変化は, 局所的分子場理論によりかなりよく説明できる。表 3.6 に内部磁場の温度変化および  $\text{TbFeO}_3$  と  $\text{TbCrO}_3$  の Néel 温度より求めた超交換相互作用の大きさを示す。 $|J_{\text{Fe-Cr}}/k_B|=7.3\text{K}$  の値は Butler et al.<sup>23)</sup>が  $\text{YCrO}_3$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアー効果から求めた値  $|J_{\text{Fe-Cr}}/J_{\text{Cr-Cr}}|\approx 2/3$  と良く合っている。

しかし, 分子場近似では実験結果を完全に説明することはむずかしい。たとえば, 温度変化をうまく説明するためには, 超交換相互作用の大きさは, 表 3.6 に示すようにならかなり濃度変化させる必要がある。また Néel 温度の濃度変化は定性的には説明できるが, 定量的には超交換相互作用の値をどうとでも説明できない。すなわち,  $x=0.2$  および  $0.5$  の Néel 温度の値は, 分子場近似で,  $J_{\text{Fe-Cr}}=0$ ,  $J_{\text{Cr-Cr}}=0$  と置いたときの値よりも小さい値を示している。

表 3.6 分子場理論を用いて求めた  $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  中の超交換相互作用の値。

x	$J_{\text{Fe-Fe}}/k_B$ (K)	$J_{\text{Fe-Cr}}/k_B$ (K)	$J_{\text{Cr-Cr}}/k_B$ (K)
0	-18.5		
0.2	-15.2	9.9	
0.98		7.3	-10.7

#### 3.4.2 超交換相互作用 $J_{\text{Fe-Cr}}$ の符号

$\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$  の超交換相互作用の符号は, 結合の角度が  $180^\circ$  のとき, 正であると理論的に予想されている<sup>24)</sup>。しかし, 実験的にはまだ確かめられてはない。実験的にこの符号を決める試みは, 現在までに二つ行われている。一つは Butler et al.<sup>23)</sup>による  $\text{YCrO}_3$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアー効果の測定であり, もう一つは Ovanesyan and Trukhtanov<sup>13)</sup>による  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  中に添加した  $^{119}\text{Sn}$  のメスバウアー効果の測定である。これらの人達は,  $^{57}\text{Fe}$  または  $^{119}\text{Sn}$  の位置につくられる STHF の符号を求めることにより  $J_{\text{Fe-Cr}}$  の符号を決めている。

STHF の符号と超交換相互作用の符号との関係はつぎのようになる。 $\text{M}_2-\text{L}-\text{M}_1$  の磁性イオン  $\text{M}_1$ ,  $\text{M}_2$  のくさりを考える。L は介在する陰イオンである。STHF はつぎのようにしてつくられる。陰イオンの電子軌道には, 陰イオンから  $\text{M}_1$  への  $\sigma$  電子の移動により分極または不対スピン密度が生じている。この陰イオンの分極した  $\sigma$  軌道との重なりにより,  $\text{M}_2$  イオンの s 電子軌道には不対スピンがつくられる。これに加えて,  $\text{M}_1$  の 3d 電子は  $\text{M}_2$  の空の s 電子軌道へ直接または間接的に



移動することもできる。 $M_2$  の内部磁場は、これらの二つの効果によって変化を受ける。この内部磁場の 変化が STHF である。 $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$  の場合には、第 3.13 図に示すように、上の二つの機構はどちらも  $Fe^{3+}$  の内部磁場を大きくする作用をもっている。というのは、3d 電子は核の位置に反対向きのスピン密度をつくるからである。ところが  $Cr^{3+}$  によりつくられる STHF の場合には、 $Cr^{3+}$  の  $e_g$  軌道が空のため上の二つの機構はお互いに反対の作用を持つ。Owen and Taylor<sup>25)</sup> によると、 $LaAlO_3$  中の  $Fe^{3+}$  と  $Cr^{3+}$  によりつくられる  $Al^{3+}$  の STHF は反対符号である。したがって、陰イオン軌道の分極を通してつくられる機構が、これらの STHF を決めるのに重要であることがわかる。ゆえに、 $Cr^{3+}$  によってつくられる STHF の符号を決めることができれば、 $Fe^{3+}-O^{2-}-Cr^{3+}$  の超交換相互作用の符号を決めることができる。

ところが、Butler et al.<sup>23)</sup> および Ovanesyan and Trukhtanov<sup>13)</sup> は Cr による STHF を求める場合に、 $Fe^{3+}$  を非磁性イオンで置き換えたときの効果を測定しておらず、最近接  $Cr^{3+}$  による STHF の中に  $Fe^{3+}$  の STHF および最近接以外のイオンの効果などが含まれてしまっている。 $^{119}Sn$  の位置につくられる  $Cr^{3+}$  による STHF の値は、Lyubutin and Vishnyakov<sup>12)</sup> による  $La_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.9}Sn_{0.1}O_3$  の結果および Ovanesyan and Trukhtanov<sup>13)</sup> による  $La_{0.975}Ca_{0.025}Fe_{0.975-x}Cr_xSn_{0.025}O_3$  の結果から見積もることができる。表 3.7 に彼らの測定結果をまとめておく。この結果から、とくに  $Cr^{3+}$  が 1 個きたことによる  $^{119}Sn$  の位置の STHF は  $(1 \pm 3)$  kOe となる。一方、表 3.7 中の、筆者が測定した Fe の内部磁場の結果からは、 $^{57}Fe$  の位置の STHF として  $(-0.5 \pm 1)$  kOe が求まる。前に述べたように、原理的にはこの結果から  $J_{Fe-Cr}$  の符号を決めることができるはずである。しかし、いずれの結果も実験誤差の方が大きく、この方法では符号を決めることができないことを示している。

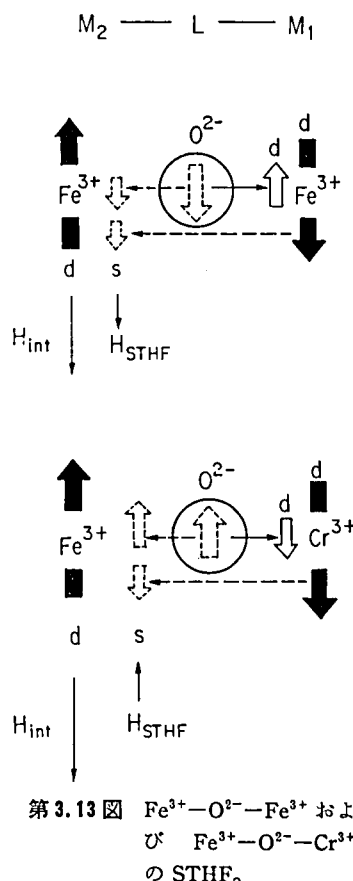


表 3.7 RMO<sub>3</sub> 混晶中の  $^{57}Fe$  および  $^{119}Sn$  の内部磁場  
( $n_M$  はとりにきた M イオンの数)。

H at $^{57}Fe$ (kOe)	
$TbFe_{0.8}Cr_{0.2}O_3$	$550 - (9.1 \pm 0.4)n_{Cr}$
$TbFe_{0.8}Al_{0.2}O_3$	$552 - (8.6 \pm 0.1)n_{Al}$
H at $^{119}Sn$ (kOe)	
$La_{0.975}Ca_{0.025}Fe_{1-x}Cr_xSn_{0.025}O_3$	$252 - (34 \pm 1.5)n_{Cr}$
$La_{0.9}Ca_{0.1}Fe_{0.9}Sn_{0.1}O_3$	$260 - (35 \pm 1.5)n_{Sn}$

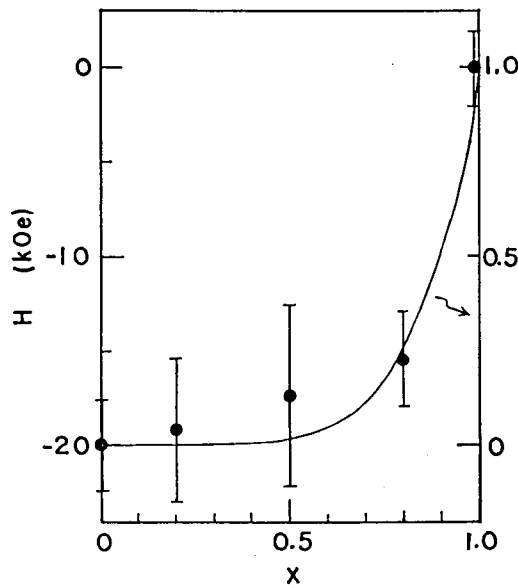
第3.4節で述べたように、 $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場の非局所的な変化，すなわち低温でのスピンの縮みは  $J_{\text{Fe-Cr}}$  の符号に依存する。もしも  $J_{\text{Fe-Cr}}$  の符号が負ならば，内部磁場の Cr 濃度変化をスピンの縮み効果のみで説明するためには (3.17) 式より  $J_{\text{Fe-Cr}} \approx 0$  ととらなければならない。ところがこのようにとると，第3.8図の内部磁場の温度変化は説明できなくなる。一方， $J_{\text{Fe-Cr}}$  の符号を正と考えると，内部磁場の温度変化および Cr の濃度変化ともに無理なく説明できる。理論的には  $J_{\text{Fe-Cr}}$  の符号は正と予測されているが，これは  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$  の結合の角度が  $180^\circ$  の場合である<sup>24)</sup>。TbFeO<sub>3</sub> および TbCrO<sub>3</sub> 中の  $\text{M}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{M}^{3+}$  の角度は約  $145^\circ$  であり， $J_{\text{Fe-Cr}}$  の符号が正である可能性は理論的にも十分あり得ると考えられる<sup>25)</sup>。

### 3.4.3 低温におけるスピンの縮み

第3.14図に，スピンの縮み効果によると考えられる Fe の内部磁場の Cr 濃度変化を示す。Fe のスピンの縮みは，Cr 濃度80%以上になると急に減少する。これは  $J_{\text{Fe-Cr}}$  が正のため，Fe が  $\text{Cr}^{3+}$  イオンのみに囲まれるようになるとスピンの縮みがなくなることと示していると考えられる。図の実線は，最近接位置に Cr が6個くる Fe の生成確率を示す。この確率は，試料中の Fe の孤立化の度をあらわしている。実線は内部磁場が急激に変化する領域でやはりはげしく濃度変化する。この結果から，TbFeO<sub>3</sub> 中の  $\text{Fe}^{3+}$  の低温におけるスピンの縮みは  $(3.5 \pm 0.9)\%$  と見積もることができる。この値は  $S=5/3$  のときの理論値 3.12% とよい一致を示す。

表 3.8 TbFeO<sub>3</sub> 中の  $\text{Fe}^{3+}$  スピンの低温における縮み。

実験値	$3.5 \pm 0.9\%$
理論値 ( $S = \frac{5}{2}$ )	3.12%



第3.14図 低温でのスピンの縮み効果によると考えられる内部磁場の Cr 濃度変化。実線は6個の Cr に囲まれた Fe の生成確率。

### 第 3.5 節 結論

TbFe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 中の <sup>57</sup>Fe の内部磁場は分布を持っている。この分布は <sup>57</sup>Fe の最近接位置にくる Cr<sup>3+</sup> イオンの数に分布があることにより生ずる。スペクトルの微細構造の解析から Cr<sup>3+</sup> は試料中にはほぼ一様に分布していることがわかった。内部磁場の分布は、交換相互作用に分布があるため Fe<sup>3+</sup> の磁化に分布が生ずることと、隣りにくる Fe<sup>3+</sup> と Cr<sup>3+</sup> のつくる STHF に差があることにより生ずる。Fe<sup>3+</sup> により <sup>57</sup>Fe の位置につくられる STHF は低温で (8.6±0.5)kOe であり、Cr<sup>3+</sup> によりつくられる STHF は (-0.5±1)kOe である。内部磁場の温度変化は分子場理論を変形した局所的分子場理論でよく説明できる。

Cr<sup>3+</sup> により生ずる局所的な環境効果による内部磁場変化をとり除くと、非局所的な Cr 濃度による内部磁場変化を見ることができる。この内部磁場は Cr 濃度が 80% を越すと急に増加する。この増加は低温におけるスピンの縮みが変化したためであり、TbFe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 中の Fe<sup>3+</sup>—O<sup>2-</sup>—Cr<sup>3+</sup> の結合が強磁性的であることを示している。TbFeO<sub>2</sub> 中の Fe<sup>3+</sup> の縮みは (3.5±0.9)% と求まり、理論的に予想される値に非常に近い。

### 参 考 文 献

- 1) R. L. White: J. appl. Phys. **40** (1969) 1061.
- 2) T. Yamaguchi and K. Tsushima: Phys. Rev. B **8** (1973) 5187.
- 3) L. M. Holmes, L. G. van Uitert, R. R. Hecker: J. appl. Phys. **42** (1971) 657.
- 4) Y. Nishihara and A. Nakamura: J. Phys. Soc. Japan **34** (1973) 1688.
- 5) Y. Nishihara: J. Phys. Soc. Japan **38** (1975) 710.
- 6) V. A. Bokov, S. I. Jushchuk and G. V. Popov: Solid State Commun. **7** (1969) 373,  
J. M. D. Coey: Phys. Rev. B **6** (1972) 3240,  
I. S. Lyubutin: *Proc. Conf. Appl. Mössbauer Effect*, Tihany, 1969 (Hungarian Academy of Sciences, Budapest, 1971) p. 467,  
V. F. Belov, T. A. Khimich, M. N. Shipko and M. I. Dakhis: Soviet Phys.—Solid State **14** (1972) 437.
- 7) V. A. Bokov, G. V. Popov, N. N. Parfenova and G. G. Yushina: Soviet Phys.—Solid State **14** (1972) 83,  
I. S. Lyubutin and Yu. S. Vishnikov: Soviet Phys.—JETP **34** (1972) 1045.
- 8) G. A. Sawatzky, F. van der Woude and A. H. Morrish: J. appl. Phys. **39** (1968) 1204.
- 9) M. V. Bystrov, V. A. Bokov, G. V. Popov, A. G. Kocharov, S. Ligenza, M. K. Faek

and N. P. Kovaleva: Soviet Phys.—Solid State **14** (1973) 3037.

- 10) J. M. D. Coey and G. A. Sawatzky: Phys. Status solidi (b) **44** (1971) 673.
- 11) N. L. Huang, R. Orbach, E. Šimaněk, J. Owen and D. R. Taylor: Phys. Rev. **156** (1967) 383.  
E. Šimaněk, N. L. Huang and R. Orbach: J. appl. Phys. **38** (1967) 1072.
- 12) I. S. Lyubutin and Yu. S. Vishnyakov: Phys. Status solidi (a) **12** (1972) 47.
- 13) N. S. Ovanesyan and V. A. Trukhtanov: JETP Letters **17** (1973) 67.
- 14) C. Boekema, F. van der Woude and G. A. Sawatzky: Int. J. Magnetism **3** (1972) 341.
- 15) P. W. Anderson: Phys. Rev. **86** (1952) 694.
- 16) M. Eibchütz, S. Shtrikman and D. Treves: Phys. Rev. **156** (1967) 562.
- 17) S. Geller and E. A. Wood: Acta Cryst. **9** (1956) 536.
- 18) G. K. Wertheim: *Mössbauer Effect Methodology* (Plenum Press, New York, 1968) Vol. 4, p. 159.
- 19) E. Callen and H. Callen: J. appl. Phys. **36** (1965) 1140.
- 20) T. Hashimoto: J. Phys. Soc. Japan **18** (1963) 1140.
- 21) F. van der Woude and G. A. Sawatzky: Phys. Rev. B **4** (1971) 3159.
- 22) L. R. Walker, B. C. Chambers, D. Hone and H. Callen: Phys. Rev. B **5** (1972) 1144.
- 23) M. A. Butler, M. Eibschütz and L. G. van Uitert: Solid State Commun. **12** (1973) 499.
- 24) J. Kanamori: J. Phys. Chem. Solids **10** (1959) 87.
- 25) K. Motida and S. Miyahara: J. Phys. Soc. Japan **28** (1970) 1188.

## 第4章 Fe および Sn を含む $\beta$ -Mn 合金

### 第4.1節 序

遍歴電子反強磁性状態は金属反強磁性の典型的な状態の一つであり、ギャップ型反強磁性状態とバンド型反強磁性状態の二つに分類されている。これまで、Cr,  $\gamma$ -Mn,  $\gamma$ -Fe および  $\gamma$ -FeMn 合金などについて多くの研究がなされてきた。Cr および  $\gamma$ -Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub> はスピン密度波を持ったギャップ型反強磁性体<sup>1,2,3)</sup>であり、 $\gamma$ -Mn および  $\gamma$ -Fe はバンド型の反強磁性体<sup>3)</sup>であることが知られている。ところが、 $\gamma$ -Fe を除き、これらの物質はいずれも比較的大きい磁気モーメントと高い Néel 温度を持っている。

Mn は  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  の4相をとることが知られている。 $\alpha$ 相は約727°C以下で安定、 $\beta$ 相は727~1100°Cで、 $\gamma$ 相は1100~1138°Cで、 $\delta$ 相は1138~1245°Cで安定である<sup>4)</sup>。 $\alpha$ -Mnの磁性については、中性子回折<sup>5)</sup>およびNMR<sup>6,7,8)</sup>などにより詳しく調べられている。 $\gamma$ -Mnは少量の不純物を入れて急冷することにより低温まで安定化でき、磁気構造<sup>9,10)</sup>および不純物効果<sup>2,11)</sup>などが研究されている。 $\delta$ 相は低温で得られた例はない。

$\beta$ -Mnは急冷することにより低温まで安定に保たれる。結晶構造は単純立方格子(A13)をなし、単位胞には20個の原子がある<sup>12)</sup>。中性子回折実験<sup>13)</sup>およびNMR実験<sup>14)</sup>により、純粋な $\beta$ -Mnは1.4Kの低温まで磁気秩序を持たないことが明らかにされた。その後、Kimball et al.<sup>15)</sup>は $\beta$ -MnFe合金のメスbauer効果を測定し、10%以上のFeを含む $\beta$ -Mnは4.2Kで磁気秩序を持つことを報告した。最近になり、種々の $\beta$ -Mn合金について帯磁率<sup>16,17)</sup>およびNMR<sup>18-21)</sup>の実験結果が報告された。いくつかの $\beta$ -Mn合金では4.2Kで反強磁性秩序が観測され、Mnの磁気モーメントの大きさは $\sim 0.5\mu_B$ 以下であることが明らかにされた<sup>18)</sup>。また<sup>55</sup>Mnの核スピン—格子緩和時間の測定結果はMoriya and Ueda<sup>22)</sup>によるスピンのゆらぎ理論に従うことが示され<sup>19,20)</sup>、 $\beta$ -Mn合金は典型的な弱い遍歴電子反強磁性体であると考えられるようになった。

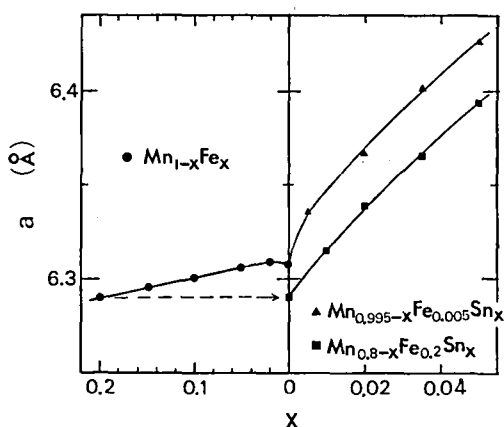
$\beta$ -Mnに弱い反強磁性が誘起される原因についてKohara and Asayama<sup>19)</sup>は、「 $\beta$ -Mn合金が反強磁性になる重要な原因は格子の伸びである。この他に、遷移金属との合金では平均d電子数の変化および不純物原子に局在した磁気モーメントなどが原因となっている。」と結論した。しかし、これらの説明が正しいかどうかは、さらに実験的に検討する必要がある。不純物原子の位置の磁気モーメントの大きさを調べることは、 $\beta$ -Mn合金に反強磁性を誘起する機構を解明するための重要な情報を提供するであろうと考えられる。筆者は、遷移金属および非遷移金属不純物の位置の内部磁場の大きさを調べるため、FeおよびSnを含んだ $\beta$ -Mn合金をつくりメスbauer効果を測定した<sup>23)</sup>。この章では、それらの実験結果と $\beta$ -Mn合金の反強磁性について検討した結果について述べる。

## 第 4.2 節 実験結果と解析

### 4.2.1 試料

99.99%以上の純度を持つ Mn, Fe, Sn をアルゴン-水素雰囲気中で高周波加熱により熔融し,  $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x$ ,  $\text{Mn}_{0.995-x}\text{Fe}_{0.005}\text{Sn}_x$ ,  $\text{Mn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Sn}_x$  および  $\text{Mn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  の合金をつくった。つぎに, これらを石英管中に真空封入し, 950 °C で 30 時間熱処理した。熱処理後, 石英管を炉からとり出すと同時に水中で割り急冷した。急冷の速さが十分速くないと (～1 秒以内) 試料のできが悪くなる<sup>18)</sup>ので, 合金は肉厚で底の深いタンタルルツボ中に入れて石英封入した。Fe が 5% 以下の合金は  $^{57}\text{Fe}$  を添加した。また Sn との合金はすべて  $^{119}\text{Sn}$  を少量まぜてつくった。

試料は X 線回折により  $\beta$  相のみであることを確かめて使用した。各試料の格子定数の測定結果をまとめると第 4.1 図のようになる。格子定数は Fe を入れるとわずかに減少するが, Sn を入れると 1% あたり 0.02 Å ぐらい増加する。Fe および Sn の濃度依存性をみると, 純粋な  $\beta$ -Mn の位置では少し格子定数が小さくなっているように見える。しかし, もっと精密な測定を行わないとくわしいことはわからない。



第 4.1 図 Fe および Sn を含む  $\beta$ -Mn 合金の格子定数。

### 4.2.2 $^{57}\text{Fe}$ のメスバウアースペクトル

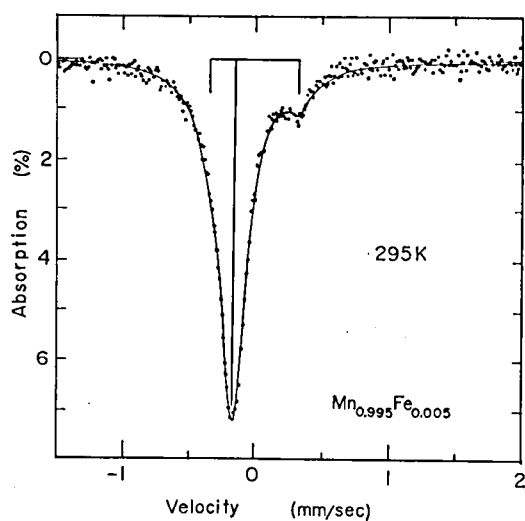
#### (1) $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x$

第 4.2 図に  $\text{Mn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアースペクトルを, 第 4.3 図には  $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$  のスペクトルを示す。 $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の Néel 温度以上でのメスバウアースペクトルは, 1 本の強い吸収線とその約 0.5 mm/sec 高エネルギー側の弱い吸収線の 2 本からなっている。弱い吸収線の強度は Fe の量が多くなるほど強くなる。 $x$  が 0.02 以上の試料では, 4.2 K に下げるとスペクトルの幅が広がる。このスペクトルは Kimball et al.<sup>15)</sup> が測定したスペクトルと同様のものである。

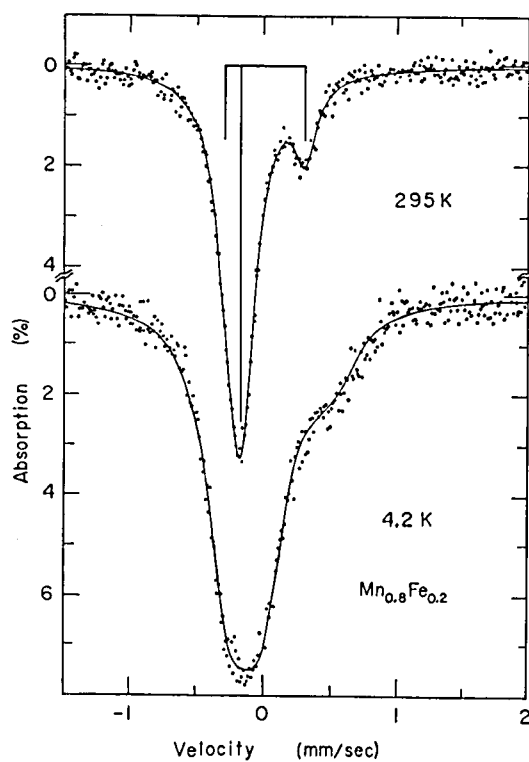
$\beta$ -Mn の結晶構造は A 13 の単純立方格子であり, 単位胞中には 20 個の原子がある<sup>12)</sup>。そのうち 8 個は [111] 軸に対して 3 回対称の格子点にあり, 残りの 12 個は [110] 軸に対して 2 回対称の格子点にある。前者の格子点を site I, 後者の格子点を site II と呼んでいる。Drain<sup>24)</sup> の計算によれば, site II の位置の電場勾配の大きさは site I の約 5 倍の大きさになっている。

Kimball et al.<sup>15)</sup> は観測されたスペクトルをつぎのように説明した。Fe は原子間距離の少し大きい site II に入りやすいと考えられるので, 強い吸収線は site II の Fe による吸収に, 弱い吸収

線は site I の Fe による吸収に対応させることができる。どちらの site の吸収線にも四極子分裂が観測されていないのは、Fe の四極子結合定数が比較的小さいためである。

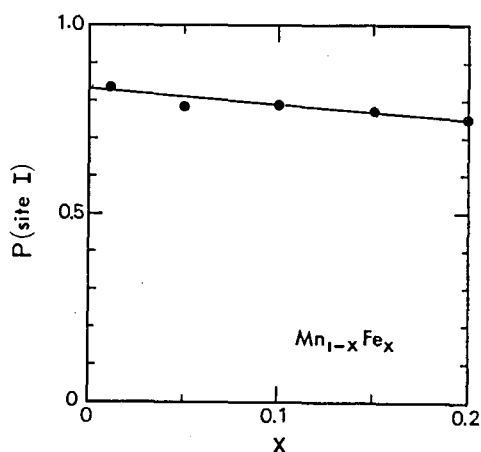


第 4.2 図  $\text{Mn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアースペクトル。

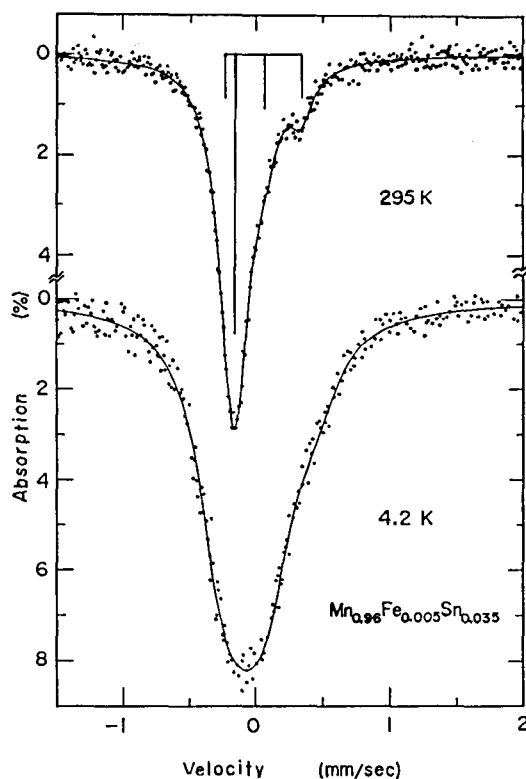


第 4.3 図  $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアースペクトル。

しかし、観測された強い吸収線は少し非対称性がある。したがって、スペクトルは1本の強い吸収線と四極子分裂したもう1組の吸収線に分けられると考えられる。筆者は、四極子分裂を示さない強い吸収線は site I の Fe によるもので、四極子分裂した吸収線は電場勾配の大きい site II の Fe によるものであろうと考えた。あとで見るように、Fe よりも小さい四極子結合定数を持った Sn のスペクトルに四極子分裂が観測されており、site II の Fe のスペクトルに四極子分裂が現われる可能性は十分あると考えられる。第 4.2 図および第 4.3 図中の実線は計算機により合わせた吸収スペクトルである。スペクトルの解析結果から、Fe の約 80% は site I に入っていることが明らかになった。site I に入る Fe の量  $P(\text{site I})$  は第 4.4 図のように、Fe の濃度が増すとともに少しずつ減少する。



第 4.4 図 site I に入る Fe の割合  $P(\text{site I})$  の Fe 濃度変化。



第 4.5 図  $\text{Mn}_{0.96}\text{Fe}_{0.005}\text{Sn}_{0.035}$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアースペクトル。



## (2) $\text{Mn}_{0.995-x}\text{Fe}_{0.005}\text{Sn}_x$ および

### $\text{Mn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Sn}_x$

第4.5図に  $\text{Mn}_{0.96}\text{Fe}_{0.005}\text{Sn}_{0.035}$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のスペクトルを示す。Snを加えた試料中では、 $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x$  で観測された2本の吸収線の間に3本目の吸収線が現われる。この吸収線の強度はSnの濃度が増えるとともに強くなる。

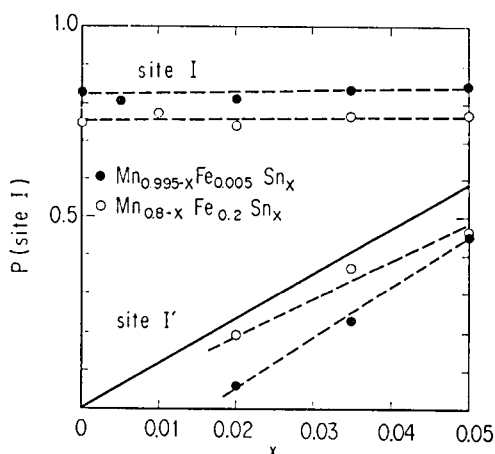
Sn原子は電荷、電子配置、原子半径などの点でMnおよびFe原子とは大きな差がある。そこで、もしFeの最近接位置のMnがSnに置き換えられると、Feのまわりの電子配置は大きく変化すると考えられる。その結果、Fe原子のまわりの電荷分布にひずみが生じ、電場勾配の大きさおよびアイソマーシフトの値などが変化すると予想される。すなわち、site IのFeのスペクトル

にも四極子分裂が現われることになる。ここでは、観測されたスペクトルを第4.5図に示すように、四極子分裂した2組の吸収線と四極子分裂しない1本の吸収線からなるものとして解析した。小さい四極子分裂を持った吸収は、site IのFeのうち、となりにSnきたものによる吸収と考えた。第4.6図に、Snを含んだ試料中のsite Iに入ったFeの割合およびとなりにSnがきたsite Iに入ったFe (site I') の割合のSn濃度変化を示す。site Iに入るFeの量はSn濃度によりほとんど変化しない。しかし、となりにSnがきたsite Iに入るFeの量はSn濃度により0から47%まで変化する。図中の実線は、Snがすべてsite IIに入ると仮定して、となりにSnが1個きたsite Iに入るFeの割合の計算値を示す。ただし、Snはsite IIに一樣に入るとした。計算値より観測値の方が小さくなっており、FeのとなりにSnがきにくいことを示していると思われる。

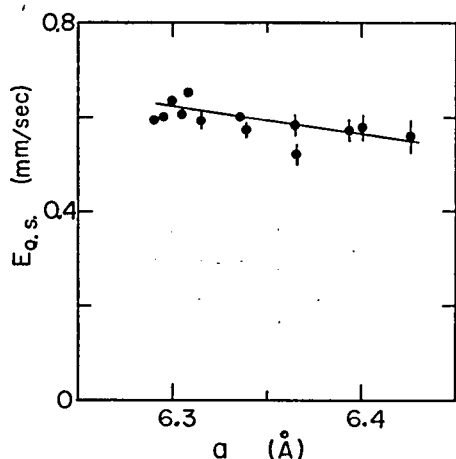
site IIのFeによる吸収スペクトルの形は、Sn濃度を増してもほとんど変化しなかった。Snはほとんどsite IIに入ることおよびsite Iのとなりにsite IIは9個あるが、site IIのとなりにには6個しかないことなどから、Snのsite IIに与える影響はsite Iよりも小さいのではないかと考えられる。

## (3) 四極子分裂とアイソマーシフト

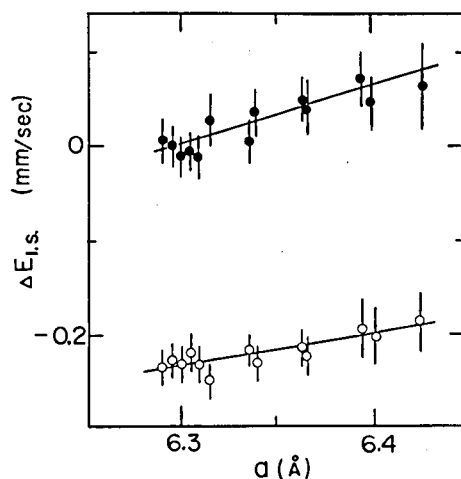
site IのFeによる吸収線の線幅は、計算機解析の結果によれば  $\text{Mn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}$  の場合 ( $0.237 \pm 0.003$ ) mm/sec であった。使用した線源の線幅の2倍は0.189mm/secである。したがって、site Iのスペクトルの四極子分裂による広がりは0.048mm/sec以下と非常に小さいことがわかる。site IIの四極子分裂は約0.6mm/secである。となりにSnがくると、site Iのスペクトルは約0.2mm/secの四極子分裂を生ずる。第4.7図にsite IIに入ったFeの四極子分裂の室温での測定結果を示す。



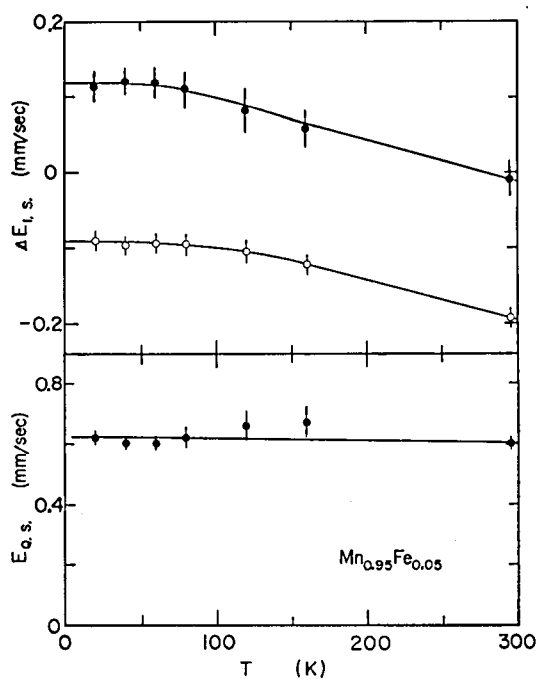
第4.6図 Snを含んだ試料中のsite Iに入ったFeの割合と、となりにSnがきたsite I (site I' とあらわした) に入ったFeの割合。実線はsite I'に入るFeの割合の計算値。



第4.7図 site II の Fe の四極子分裂  $E_{Q.s.} (= \frac{1}{2} |e^2 q Q|)$  の値。室温の値を格子定数に対してプロットした。



第4.8図 金属鉄を基準にした室温のアイソマーシフトと格子定数の関係。白丸は site I, 黒丸は site II の Fe のアイソマーシフトを示す。



第4.9図  $Mn_{0.95}Fe_{0.05}$  中の  $^{57}Fe$  のアイソマーシフト  $\Delta E_{I.s.}$  と四極子分裂  $E_{Q.s.}$  の温度変化。白丸は site I, 黒丸は site II の Fe の値を示す。

金属鉄を基準にした室温でのアイソマーシフトを、格子定数を横軸に描くと第4.8図のようになる。白丸印は site I の Fe のアイソマーシフトで、黒丸印は site II の Fe のアイソマーシフトで

ある。site I の Fe のアイソマーシフトは約  $-0.2\text{mm/sec}$  と金属鉄に比べてかなり小さい値である。Sn が入り格子定数が増加するとアイソマーシフトも増加する。格子定数が  $6.3$  から  $6.4\text{\AA}$  までは約  $-0.07\text{mm/sec}$  増加する。一方、site I のアイソマーシフトの増加量は  $\sim 0.05\text{mm/sec}$  である。site I のとにり Sn がきたときのアイソマーシフトは約  $-0.1\text{mm/sec}$  であった。Sn がきたことにより site I のアイソマーシフトは  $\sim 0.1\text{mm/sec}$  増加する。アイソマーシフト  $\Delta E_{\text{I.S.}}$  と site II の四極分裂の大きさの温度変化を  $\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}$  の場合について第 4.9 図に示す。白丸印は site I, 黒丸印は site II の値を示す。四極分裂の大きさはほとんど温度変化しない。

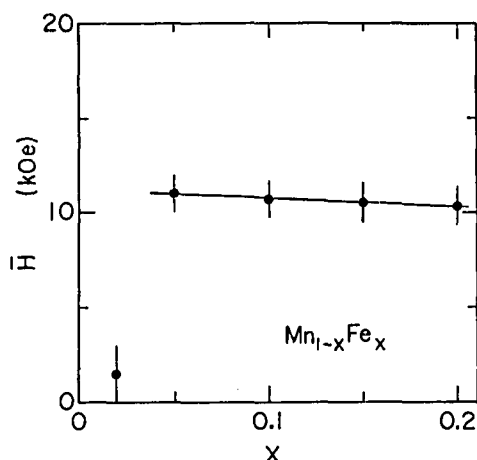
site I の Fe のアイソマーシフトには、温度によるヒステリシスが観測された。試料を  $4.2\text{K}$  まで下げて再び室温にもどしたときのアイソマーシフトの値は約  $-0.16\text{mm/sec}$  であった。この値は、試料を 1 ヶ月近く室温に保っておくと、最初の値  $-0.23\text{mm/sec}$  にもどる。第 4.8 図の値は低温に下げる前の値をとったものである。

#### 4.2.3 $^{57}\text{Fe}$ の内部磁場

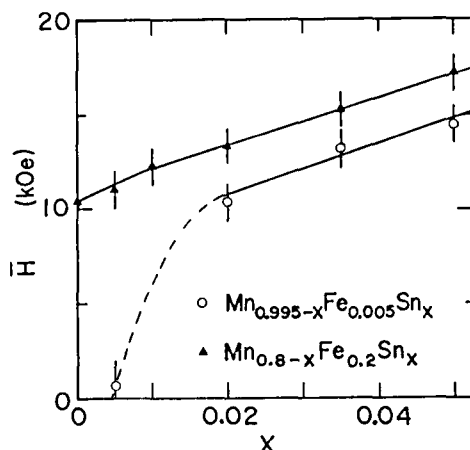
2%以上の Fe を含んだ試料および Sn を含んだ試料中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアースペクトルは  $4.2\text{K}$  で第 4.3 図および第 4.5 図に示すように広がる。この広がりには磁気分裂による広がりであると考えられる。4.2.5 節で見るように、 $\beta\text{-Mn}$  中の  $^{119}\text{Sn}$  の内部磁場は広い分布を持っている。したがって、Fe の位置の内部磁場にも分布があると思われる。しかし、Fe のスペクトルでは磁気分裂が小さいため、Sn の場合のように、内部磁場分布の形を求めることはできなかった。そこで、Fe のスペクトルは内部磁場の大きさとローレンツ形吸収線の線幅をパラメータとして解析した。第 4.3

表 4.1  $\beta\text{-Mn}$  中の  $4.2\text{K}$  における平均内部磁場。  $H_{\text{Fe}}$  は  $^{57}\text{Fe}$ ,  $H_{\text{Sn}}$  は  $^{119}\text{Sn}$  の位置の内部磁場を表わす。

	x	$H_{\text{Fe}}$ (kOe)	$H_{\text{Sn}}$ (kOe)
$\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x$	0.02	<3	
	0.05	$10.8 \pm 1.0$	
	0.10	$10.6 \pm 1.0$	
	0.15	$10.5 \pm 1.0$	
	0.20	$10.3 \pm 1.0$	
$\text{Mn}_{0.995-x}\text{Fe}_{0.005}\text{Sn}_x$	0.005	<2	$15 \pm 7$
	0.02	$10 \pm 1$	$41 \pm 2$
	0.035	$13 \pm 1$	$46 \pm 2$
	0.05	$15 \pm 1$	$48 \pm 2$
$\text{Mo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Sn}_x$	0.005	$11 \pm 1$	$36 \pm 2$
	0.01	$12 \pm 1$	$36 \pm 2$
	0.02	$13 \pm 1$	$39 \pm 2$
	0.035	$15 \pm 1$	$43 \pm 2$
	0.05	$17 \pm 1$	$44 \pm 2$
$\text{Mn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$			$50 \pm 2$



第4.10図  $Mn_{1-x}Fe_x$  中の  $^{57}Fe$  の平均内部磁場。site I の Fe の位置の 4.2K における値を示す。



第4.11図  $Mn_{0.995-x}Fe_{0.005}Sn_x$  および  $Mn_{0.8-x}Fe_{0.2}Sn_x$  中の  $^{57}Fe$  の平均内部磁場。

図および第4.5図の4.2Kのスペクトルの実線はこのようにして計算機により合わせた曲線である。得られた線幅は常磁性領域の値の1.5~2倍の大きさであった。site IIのFeの内部磁場は誤差が非常に大きく求まったので、ここではデータとして採用しなかった。

$Mn_{1-x}Fe_x$  中の site I に入った  $^{57}Fe$  の内部磁場の値を第4.10図に示す。4.2Kでの測定値をFe濃度に対してプロットしたものである。 $x=0.005$ の試料では、4.2Kでも磁気分裂によるスペクトルの広がり観測されなかった。Feの内部磁場は $x \approx 0.02$ 以上から急に現われる。その大きさは約10kOeでFe濃度による変化をほとんど示さない。

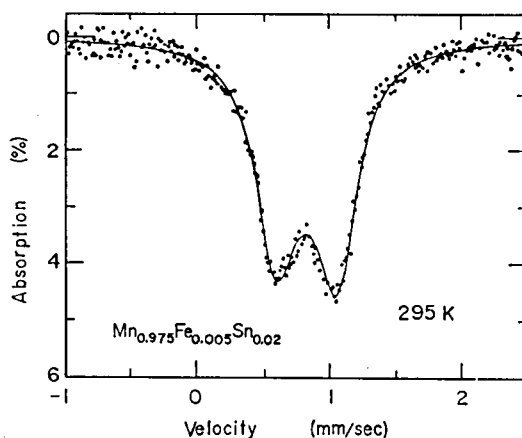
第4.11図に  $Mn_{0.995-x}Fe_{0.005}Sn_x$  および  $Mn_{0.8-x}Fe_{0.2}Sn_x$  中の  $^{57}Fe$  の内部磁場とSn濃度の関係を示す。 $Mn_{0.995-x}Fe_{0.005}Sn_x$  では  $x \geq 0.005$  で磁気秩序が生じ、 $x=0.05$  では内部磁場は約15kOeの値となる。 $Mn_{0.8-x}Fe_{0.2}Sn_x$  では、Sn濃度 $x$ が0から0.05まで増えるとともに内部磁場は10kOeから17kOeまで増加する。

平均内部磁場の測定値は表4.1にまとめてある。

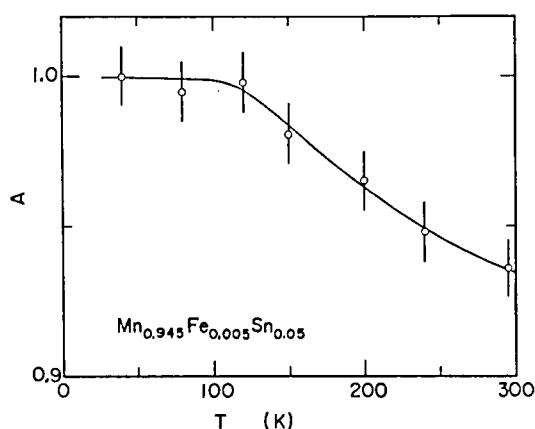
#### 4.2.4 $^{119}Sn$ のメスバウアースペクトル

$\beta$ -Mn中の $^{119}Sn$ の室温におけるスペクトルは、非対称な四極子分裂したスペクトルである。第4.12図に  $Mn_{0.975}Fe_{0.005}Sn_{0.02}$  のスペクトルを示す。四極子分裂の大きさ  $|e^2qQ|/2$  は  $(0.89 \pm 0.02)$  mm/sec であり、アイソマーシフトは  $CaSnO_3$  を基準にして  $(1.67 \pm 0.02)$  mm/sec である。スペクトルの非対称性は温度を下げるとともに小さくなり、 $\sim 120^\circ K$  以下ではほぼ対称なスペクトルになる。第4.13図に  $Mn_{0.945}Fe_{0.005}Sn_{0.05}$  のスペクトルの高エネルギー側の吸収線強度に対する低エネルギー側の吸収線強度の温度変化を示す。120K以下ではほぼ両吸収線の強度は等しくなる。

Kimball and Sill<sup>25)</sup>は、非対称な室温のスペクトルを四極子分裂が約0.9と0.8の2種類のスペ



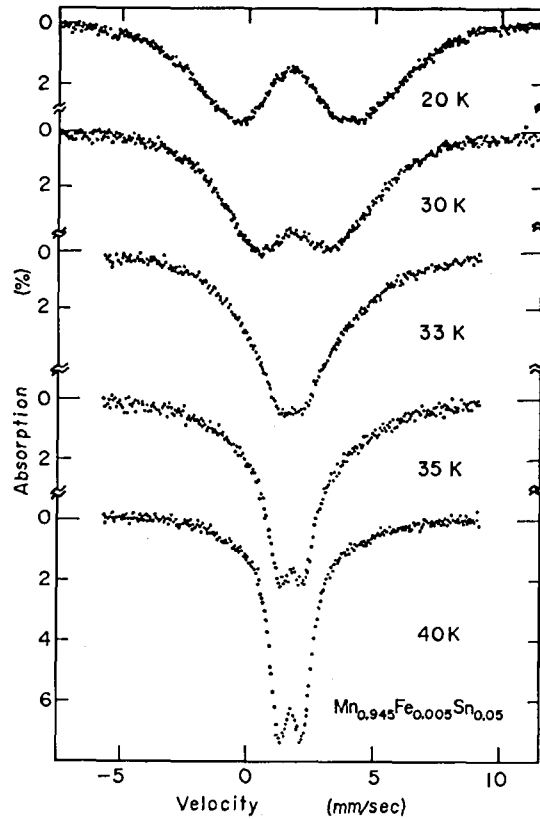
第 4.12 図  $\text{Mn}_{0.975}\text{Fe}_{0.005}\text{Sn}_{0.02}$  中の  $^{119}\text{Sn}$  の室温におけるメスバウースペクトル。



第 4.13 図  $\text{Mn}_{0.945}\text{Fe}_{0.005}\text{Sn}_{0.05}$  中の  $^{119}\text{Sn}$  のメスバウースペクトルにおける非対称性の温度変化。  
A は高エネルギー側の吸収線強度に対する低エネルギー側の吸収線強度の割合。

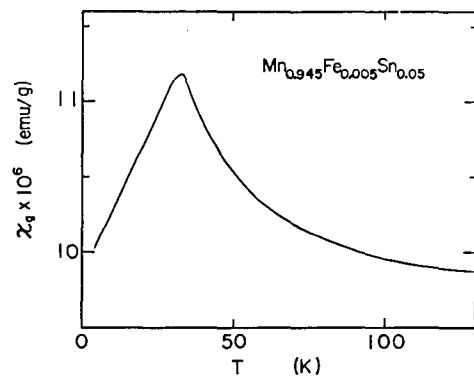
クトルに分解し、四極子分裂の大きい方が site II に入った Sn のスペクトルであり、Sn の 80~90% が site II に入っていると結論した。しかし、この解釈では温度変化を説明することはむずかしい。われわれは、低温で対称スペクトルになることおよび四極子分裂が観測されていることなどから、Sn はほとんどすべてが site II に入っているものと考えた。スペクトルの非対称性は Goldanskii-Karyagin 効果<sup>26)</sup>、すなわち格子振動の異方性により生じているのではないかと考えられる。最近 Dunlop et al.<sup>27)</sup> は室温の中性子散乱の実験から Sn は選択的に site I に入りやすいと結論している。Sn の入っている site についてはまだ確定的なことはいえない状態にある。

低温では、磁氣的相互作用によりスペクトルが広がる。第 4.14 図に  $\text{Mn}_{0.945}\text{Fe}_{0.005}\text{Sn}_{0.05}$  中の  $^{119}\text{Sn}$  のスペクトルの温度変化を示す。温度を 33K まで下げると、四極子分裂は磁氣的分裂にかく



第 4.14 図  $\text{Mn}_{0.945}\text{Fe}_{0.005}\text{Sn}_{0.05}$  中の  $^{119}\text{Sn}$  のメスバウアー  
ースペクトルの温度変化。

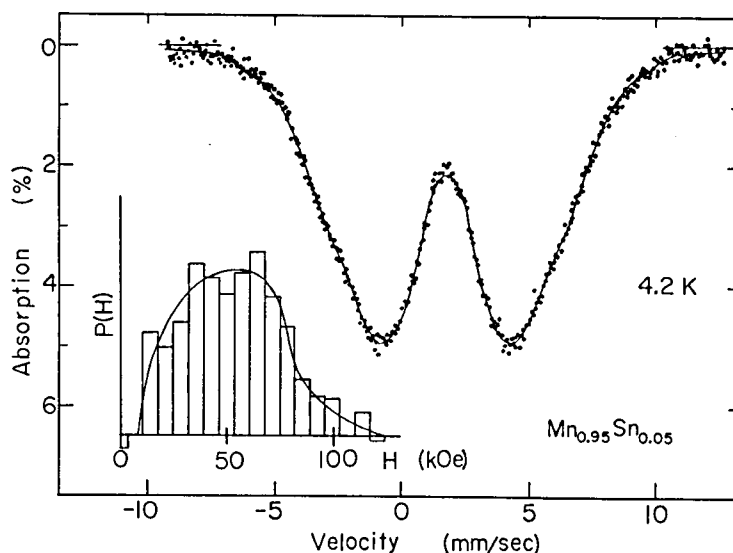
れてわからなくなる。この試料の帯磁率は第 4.15 図のような変化をする。帯磁率は 33K でするどい山をつくり、Néel 温度は帯磁率の山の位置と一致していることがわかる。 $-0.9\text{mm/sec}$  の大きさの四極子分裂が磁気的分裂と重なると、メスバウアースペクトルは通常は非対称になる。しかし、観測されたスペクトルは、Néel 温度以下でも対称性の良いスペクトルである。この結果は、Sn の位置の電場勾配の主軸と内部磁場の方向とのなす角  $\theta$  が広い分布を持っていることを示していると考えられる。



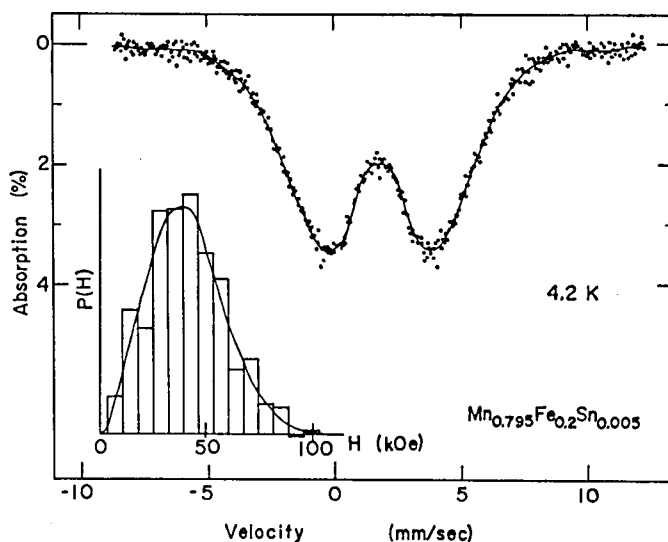
第 4.15 図  $\text{Mn}_{0.945}\text{Fe}_{0.005}\text{Sn}_{0.05}$  の  
帯磁率の温度変化。

#### 4.2.5 $^{119}\text{Sn}$ の内部磁場

4.2K における  $\beta\text{-Mn}$  中の  $^{119}\text{Sn}$  のメスバウアースペクトルは幅の広い 2 本の吸収スペクトルか



第 4.16 図  $\text{Mn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  中の  $^{119}\text{Sn}$  の 4.2K におけるメスbauerスペクトルと内部磁場の分布  $P(H)$ 。



第 4.17 図  $\text{Mn}_{0.795}\text{Fe}_{0.2}\text{Sn}_{0.005}$  中の  $^{119}\text{Sn}$  の 4.2K におけるメスbauerスペクトルと内部磁場の分布  $P(H)$ 。

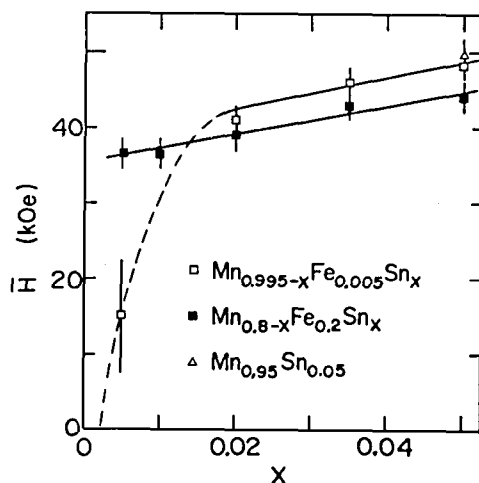
らなっている。第 4.16 図に  $\text{Mn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  の、第 4.17 図に  $\text{Mn}_{0.795}\text{Fe}_{0.2}\text{Sn}_{0.005}$  のスペクトルを示す。この幅の広いスペクトルは、たとえ  $\theta$  の分布を考慮しても、一種類の内部磁場の大きさでは説明できない。内部磁場の大きさに広い分布があるものと考えられる。ここでは、 $\theta$  の分布がランダムであると仮定して、観測されたスペクトルから内部磁場の分布を求めた。ただし、四極子分裂の大きさおよびローレンツ形吸収線の線幅には常磁性領域の値を用いた。第 4.16 図、第 4.17 図にはス

ベクトルとともに内部磁場の分布  $P(H)$  を示した。内部磁場は 0 から 100kOe にまで分布している。

第4.18図に 4.2K での  $\beta$ -Mn 中の Sn の平均内部磁場を示す。平均内部磁場  $\bar{H}$  は内部磁場の分布曲線から

$$\int_0^{\bar{H}} P(H) dH = 0.5$$

となるように求めた。ここで  $P(H)$  は規格化された内部磁場  $H$  の分布曲線である。Mn<sub>0.995-x</sub>Fe<sub>0.005</sub>Sn<sub>x</sub> 中の平均内部磁場のほうが、Mn<sub>0.8-x</sub>Fe<sub>0.2</sub>Sn<sub>x</sub> 中の値よりも大きい。また、どちらの場合にも、Sn 濃度が増すと大きくなる。表 4.1 に平均内部磁場の大きさがまとめてある。



第4.18図 Mn<sub>0.995-x</sub>Fe<sub>0.005</sub>Sn<sub>x</sub>, Mn<sub>0.8-x</sub>Fe<sub>0.2</sub>Sn<sub>x</sub> および Mn<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub> 中の <sup>119</sup>Sn の 4.2K における平均内部磁場。

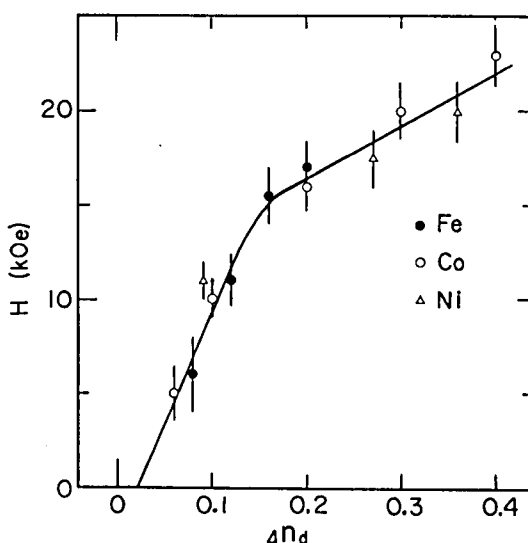
## 第4.3節 考察— $\beta$ -Mn 合金の反強磁性

### 4.3.1 d 電子数の効果

種々の  $\beta$ -Mn 合金中の 4.2K における Mn の位置での内部磁場の値が Kohara and Asayama<sup>18)</sup>により報告されている。Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> 中の Mn の内部磁場は  $x$  が 0.02 から 0.2 まで増加すると 0 から 17kOe まで増加する。しかし、第4.10図に示すように Fe の位置の平均の内部磁場は約 10kOe でほとんど Fe の濃度に依存しない。Fe の内部磁場には、Mn のモーメントの大きさは反映されておらず、 $\beta$ -Mn 中の Fe は局在した電子状態にあることがわかる。金属鉄を基準にしたアイソマーシフトの値は約  $-0.23\text{mm/sec}$  と大きな負の値となっている。このアイソマーシフトの値は、 $\beta$ -Mn 中の Fe の位置では d 電子数が減少している可能性があることを示している。したがって、 $\beta$ -Mn 中では Fe の d 電子が Mn の d バンド中に移動し、Mn の d バンド中の電子数が増えていることが予想される。Fe 濃度が増えるとともに Mn の d バンド中の電子数も増えることになる。MnFe 合金の反強磁性はこの d 電子数の変化によって誘起されているのではないかと考えられる。

そこで、不純物原子と Mn 原子の d 電子数の差に不純物濃度をかけたものを過剰 d 電子数  $\Delta n_d$  として、この  $\Delta n_d$  を横軸にとり  $\beta$ -Mn 合金中の Mn の内部磁場の大きさを MnFe, MnCo, MnNi 合金の場合についてとると第4.19図のようになる。この図中の試料の格子定数の変化は純粋の  $\beta$ -Mn の 0.5% 以下である。第4.20図は MnFe, MnCo, MnNi 合金の Néel 温度と  $\Delta n_d$  の

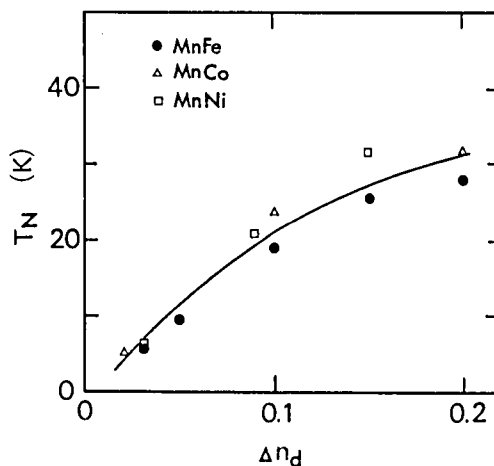




第4.19図  $\beta$ -MnFe, MnCo, MnNi 合金中の Mn の内部磁場<sup>18)</sup>と過剰 d 電子数  $\Delta n_d$  の関係。

関係を示す。Néel 温度は帯磁率の温度変化から求めたものである。磁気モーメントおよび Néel 温度は d 電子数が増加すると大きくなる。これらの図から、 $\beta$ -Mn 合金の磁気モーメントの大きさおよび Néel 温度はいずれも Mn の d バンド中の電子数によって決められているということがわかる。したがって、 $\beta$ -Mn 合金は弱い過渡電子反強磁性体であり、3d 遷移金属を含んだ  $\beta$ -Mn 合金の反強磁性を誘起する最も重要な要因は不純物原子から Mn の d バンドへの電子の移動であるということが結論できる。

Kohara and Asayama<sup>18)</sup> は格子の伸びの効果および電子数の効果に加えて、遷移金属との合金では不純物に局在した大きな局在モーメントが反強磁性を誘起する重要な要因であると結論した。しかし、本研究での実験結果によると、 $\beta$ -Mn 中の Fe の内部磁場は約 10kOe であり、また  $\text{Mn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}$  の試料の帯磁率の温度変化は純粋な  $\beta$ -Mn とほとんど変わらない。したがって、 $\beta$ -Mn 中の Fe は大きな局在モーメントを持っていないことが明らかになった。また、 $\text{Mn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}$  の帯磁率は  $\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}$  とほとんど同じ温度変化を示しており<sup>16)</sup>、 $\beta$ -Mn 中の Co も濃度の低い領域では大きな局在モーメントを持っていないと考えられる。しかし、NMR の結果<sup>18)</sup>では、 $\text{Mn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}$  は低温で反強磁性を示す。これらの結果から、局在モーメントの効果は  $\beta$ -Mn 合金

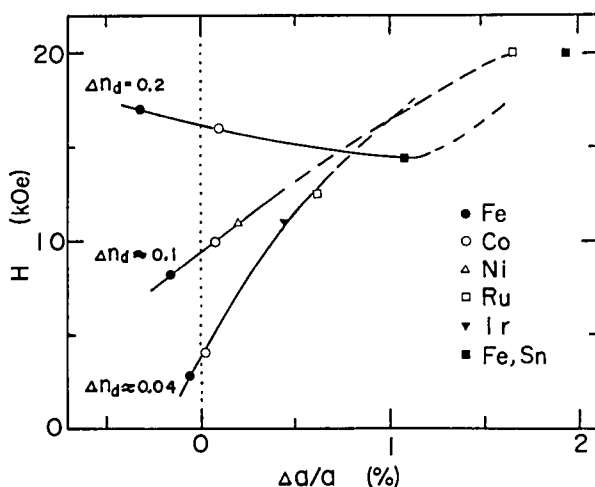


第4.20図  $\beta$ -MnFe, MnCo, MnNi 合金の Néel 温度と過剰 d 電子数  $\Delta n_d$  の関係。

に誘起される反強磁性の本質的な要因ではないことがわかる。

### 4.3.2 格子膨張の効果

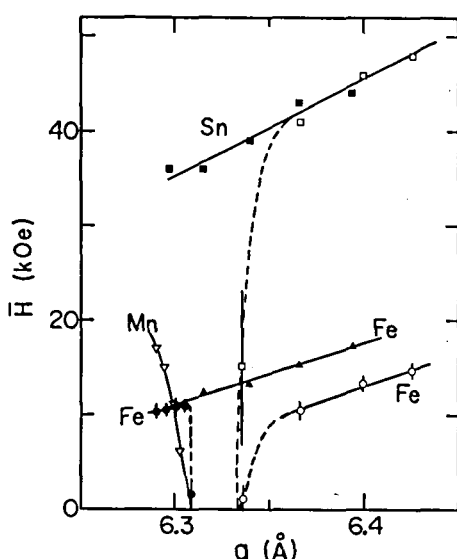
第4.21図にd電子数を一定としたときのMnの内部磁場の格子定数による変化を示す。 $\Delta n_d = 0.04$ のFeおよびCo合金の値と $\Delta n_d = 0.1$ のときのFe合金の値は内部磁場の濃度変化から内挿により求めた値である。Mnの内部磁場は $\Delta n_d$ の小さい合金では格子定数が大きくなるとともに増加する。内部磁場の増加の割合は $\Delta n_d$ が大きくなると小さくなる。 $\Delta n_d \geq 0.15$ の合金では、格子定数が大きくなると内部磁場はわずかに減少する。 $\Delta n_d \approx 0.15$ の位置では第4.19図からわかるように、磁気モーメントの $\Delta n_d$ 依存性も変化している。格子ののびが1%以上の合金では、内部磁場の格子定数依存性は複雑な様子をしている。



第4.21図 d電子数を一定としたときの、Mnの内部磁場の格子定数による変化。

$\beta$ -Mn中の $^{57}\text{Fe}$ および $^{119}\text{Sn}$ の内部磁場の格子定数依存性は第4.22図のようになる。格子定数は第4.1図のようにSnを添加すると増加する。Fe, Snの内部磁場はいずれも格子定数が増すと増加する。Snの内部磁場の増加の割合はFeの約1.5倍である。Feの内部磁場はd電子数の多い $\text{Mn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Sn}_x$ の方が $\text{Mn}_{0.995-x}\text{Fe}_{0.005}\text{Sn}_x$ 中よりも大きい。ところが、Snの内部磁場は格子定数のみにしか依存しない。 $\beta$ -Mn合金中の不純物原子の位置につくられる内部磁場がどのような原因により生じているかは明らかではないが、第4.22図は原子間距離が大きくなると $\beta$ -Mn中の原子は磁気モーメントを持ちやすくなるということを示していると思われる。

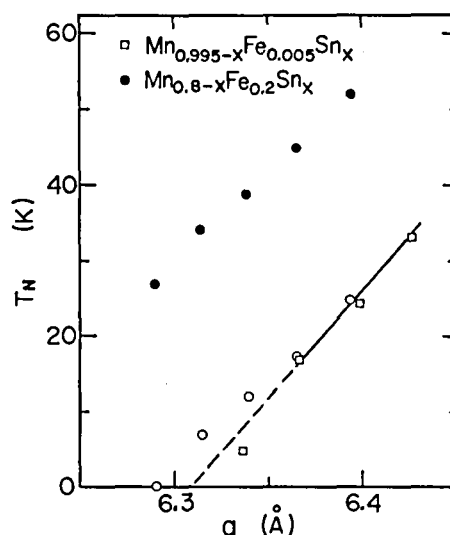
これまでの結果からつぎのようなことが明らかになった。 $\beta$ -Mn合金中のMnの磁気モーメントはd電子数と格子定数に依存する。3d遷移金属との合金では格子ののびが小さいので、磁気モーメントは主としてd電子数で決まる。4d, 5d遷移金属との合金では、d電子数のみとは単純な関係になく、格子ののびの効果が重要になってくる。



第 4.22 図  $\beta$ -Mn 中の  $^{57}\text{Fe}$  および  $^{119}\text{Sn}$  の内部磁場の格子定数依存性。図中の印はつぎの試料をあらわす。

- ▲ ■ :  $\text{Mn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Sn}_x$   
 ○ □ :  $\text{Mn}_{0.995-x}\text{Fe}_{0.005}\text{Sn}_x$   
 ● ▽ :  $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x$

Mn の内部磁場は文献 18) の値である。



第 4.23 図  $\text{Mn}_{0.995-x}\text{Fe}_{0.005}\text{Sn}_x$  および  $\text{Mn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Sn}_x$  の Néel 温度と格子定数の関係。白丸印は  $\text{Mn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Sn}_x$  の Néel 温度から  $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$  の Néel 温度を引いた値。

$\text{Mn}_{0.995-x}\text{Fe}_{0.005}\text{Sn}_x$  と  $\text{Mn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Sn}_x$  の Néel 温度と格子定数の関係を第 4.23 図に示す。Néel 温度は帯磁率の温度変化から求めたものである。Néel 温度は格子定数が増加するとともにほとんど直線的に増加する。図中の白丸印は  $\text{Mn}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Sn}_x$  の Néel 温度と  $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$  の Néel 温度との差をとったものである。すなわち、Fe が入ったことによる d 電子数変化の効果を差し引いた値である。白丸印は  $\text{Mn}_{0.995-x}\text{Fe}_{0.005}\text{Sn}_x$  の Néel 温度とほとんど同じ直線上にのる。したがって、 $\beta$ -Mn 合金の Néel 温度は d 電子数の効果と格子ののびの効果の単純な重ね合わせで表わせることがわかる。

表 4.2 に  $\text{Mn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  と  $\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Sn}_{0.05}$  の Néel 温度および 4.2K における Sn と Mn の内部磁場の値がまとめてある。 $^{119}\text{Sn}$  の内部磁場は Fe 濃度が増すと減少する。Mn の内部磁場は平均値はほとんど変化しないが、分布は Fe が入ると広がる。一方、Néel 温度は Fe が 20% 入ると約

表 4.2  $\text{Mn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$  および  $\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Sn}_{0.05}$  の Néel 温度  $T_N$  と 4.2K における Sn と Mn の位置の内部磁場  $H_{\text{Sn}}$  と  $H_{\text{Mn}}$  の値。 $\Delta H_{\text{Sn}}$  と  $\Delta H_{\text{Mn}}$  は内部磁場分布の半値幅をあらわす。

	$T_N$ (K)	$H_{\text{Sn}}$ (kOe)	$\Delta H_{\text{Sn}}$	$H_{\text{Mn}}$ (kOe)	$\Delta H_{\text{Mn}}$
$\text{Mn}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$	33	50	70	16*	~15*
$\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Sn}_{0.05}$	52	44	50	16*	~24*

\*) K. Asayama : private communication.

1.5 倍位に大きくなる。 $\beta$ -Mn 合金の Néel 温度と内部磁場の大きさとの間には単純な関係はないことがわかる。一般にギャップ型の反強磁性体では Néel 温度は磁気モーメントの大きさと密接な関係があるが、バンド型でははっきりとした関係はないように思われる<sup>3)</sup>。したがって、 $\beta$ -Mn 合金はバンド型の反強磁性体のように見える。しかし、内部磁場の分布の形や大きさが  $\beta$ -Mn 合金の反強磁性とどのような関係を持っているのかはまだ全く明らかにされておらず、今後明らかにしてゆくべき問題であろうと思われる。

#### 第 4.4 節 結論

Fe および Sn を含む  $\beta$ -Mn 合金のメスバウアー効果の測定を行い、つぎのようなことが明らかになった。

Fe は約 80% が site I に入り Sn はほとんどすべて site II に入ると考えられる。 $\beta$ -Mn に Sn を加えると格子定数は増加し、 $^{57}\text{Fe}$  および  $^{119}\text{Sn}$  の内部磁場も格子とともに増加する。4.2K での Sn の内部磁場は 0 から 100kOe までの広い分布を持っている。 $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の 4.2K での内部磁場は  $x \approx 0.02$  以上で急に現われ、その大きさは約 10kOe である。内部磁場の大きさはほとんど Fe 濃度による変化を示さず、 $\beta$ -Mn 中の Fe は局在した電子状態にある。金属鉄を基準としたアイソマーシフトは  $-0.23\text{mm/sec}$  と大きな負の値を示し、Fe の d 電子が Mn の d バンドに移動し Fe の位置では d 電子数が減少している可能性が強い。

$\beta$ -Mn 合金中の Mn の磁気モーメントの大きさおよび Néel 温度は Mn の d バンド中の電子数および格子定数に依存する。3d 遷移金属合金では格子ののびが小さく、反強磁性は不純物原子から Mn の d バンドへ d 電子が移動したことにより誘起される。4d, 5d 遷移金属合金では格子ののびの効果も重要になる。Fe および Sn を含んだ合金の Néel 温度は d 電子数の効果と格子ののびの効果の和で表わされる。

#### 参 考 文 献

- 1) A. W. Overhauser: Phys. Rev. 128 (1962) 1437.
- 2) Y. Endoh and Y. Ishikawa: J. Phys. Soc. Japan 30 (1971) 1614.
- 3) S. Asano and J. Yamashita: J. Phys. Soc. Japan 31 (1971) 1000.
- 4) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys* (McGraw-Hill, New York, 1958) p. 665.
- 5) T. Yamada, N. Kunitomi, N. Nakai, D. E. Cox and G. Shirane: J. Phys. Soc. Japan 28 (1970) 615.
- 6) J. Itoh, Y. Masuda, K. Asayama and S. Kobayashi: J. Phys. Soc. Japan 18 (1963) 455.
- 7) H. Yamagata and K. Asayama: J. Phys. Soc. Japan 33 (1972) 400.
- 8) T. Kohara and K. Asayama: J. Phys. Soc. Japan 37 (1974) 393.

- 9) D. Meneghetti and S. S. Sidhu : Phys. Rev. **105** (1957) 130.
- 10) G. E. Bacon, I. W. Dunmur, J. H. Smith and R. Street : Proc. Roy. Soc. A **241** (1975) 223.
- 11) T. J. Hicks, A. R. Peppi and J. H. Smith : J. Phys. C **1** (1968) 1683.
- 12) G. D. Preston : Phil. Mag. **5** (1928) 1207.
- 13) J. P. Kasper and B. W. Roberts : Phys. Rev. **101** (1956) 537.
- 14) Y. Masuda, K. Asayama, S. Kobayashi and J. Itoh : J. Phys. Soc. Japan **19** (1964) 460.
- 15) C. W. Kimball, J. K. Tison and M. V. Nevitt : J. appl. Phys. **38** (1967) 1153.
- 16) M. Mekata, Y. Nakamura and T. Yamaoka : J. Phys. Soc. Japan **37** (1974) 1509.
- 17) T. Hori : J. Phys. Soc. Japan **38** (1975) 1780.
- 18) T. Kohara and K. Asayama : J. Phys. Soc. Japan **37** (1974) 401.
- 19) S. Akimoto, T. Kohara and K. Asayama : Solid State Commun. **16** (1975) 1227.
- 20) M. Katayama, S. Akimoto and K. Asayama : J. Phys. Soc. Japan **42** (1977) 97.
- 21) M. Katayama and K. Asayama : J. Phys. Soc. Japan **44** (1978) 425.
- 22) T. Moriya and K. Ueda : Solid State Commun. **15** (1974) 169.  
K. Ueda and T. Moriya : J. Phys. Soc. Japan **38** (1975) 32.
- 23) Y. Nishihara, S. Ogawa and S. Waki : J. Phys. Soc. Japan **42** (1977) 845.
- 24) L. E. Drain : Proc. Phys. Soc. **88** (1966) 111.
- 25) C. W. Kimball and L. R. Sill : Phys. Rev. B **1** (1970) 3953.
- 26) S. V. Karyagin : Dohl. Akad. Nauk SSSR **18** (1963) 1102.
- 27) J. B. Dunlop, J. M. Williams and J. Crangle : Physica **86-88 B** (1977) 269.

## 第5章 $\text{Zr}(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$

### 第5.1節 序

Pd,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ga}$  などのように大きい帯磁率を持ち常磁性と強磁性の境界上にある物質中では, 不純物として入った Fe が巨大磁気モーメントを誘起することが知られている<sup>1-3)</sup>。Clogston et al.<sup>1)</sup>によれば Pd 中の Fe は  $\sim 13\mu_B$  のモーメントを持つ。また, Liddel and Street<sup>3)</sup>は  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ga}$  中の Fe のメスbauer効果の測定を行い, Fe は  $\text{Ni}_3\text{Al}$  中では  $39\mu_B$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ga}$  中では  $84\mu_B$  の巨大磁気モーメントを持つことを報告している。

1958年に, 非磁性金属の Zr および Zn からつくられた  $\text{ZrZn}_2$  が強磁性を示すことが Matthias and Bozorth<sup>4)</sup>により発表された。また, 中性子回折実験によりスピン密度分布の測定が行われ,  $\text{ZrZn}_2$  は遍歴電子強磁性体と考えられることが示された<sup>5)</sup>。その後多くの研究が行われ,  $\text{ZrZn}_2$  は典型的な弱い遍歴電子強磁性体であることが明らかになってきた<sup>6,7)</sup>。

一方, Foner et al.<sup>8)</sup>は,  $\text{ZrZn}_2$  の強磁性モーメントが微量の Fe 不純物とともに増加し,  $\text{ZrZn}_2$  の強磁性は Fe 不純物により誘起されている可能性もあり得ることを報告した。しかし, その後の研究で Fe を添加した  $\text{ZrZn}_2$  中には巨大磁気モーメントらしいものは観測されず, 逆に Fe は  $\text{ZrZn}_2$  の強磁性を抑える効果を持つことが明らかにされた<sup>9,10)</sup>。そこで, 筆者は  $\text{ZrZn}_2$  中の Fe の状態をさらに詳しく調べるためメスbauer効果の測定を行い, Fe の微視的状态を明らかにした<sup>11)</sup>。

### 第5.2節 実験結果

#### 5.2.1 Curie 温度と自発磁化

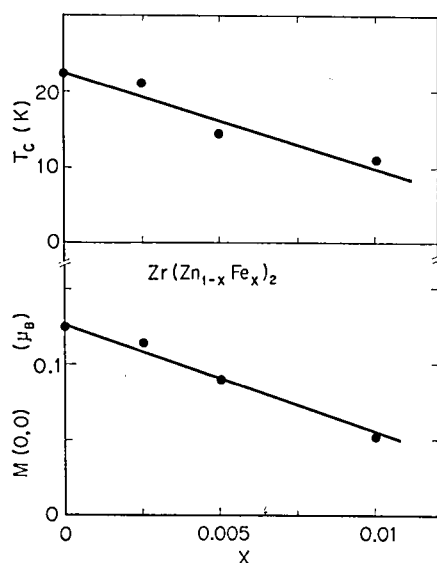
$^{57}\text{Fe}$  を添加した試料は  $\text{Zr}(\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2$  および  $\text{Zr}(\text{Zn}_{0.9975}\text{Fe}_{0.0025})_2$  の2種類つくった。この他に通常の Fe を用いた試料  $\text{Zr}(\text{Zn}_{0.995}\text{Fe}_{0.005})_2$  をつくった。つくり方は, まず Zr と Fe 合金をつくり粉末にし, Zn の粉末とともにプレスする。これを石英管に真空封入し  $800^\circ\text{C}$  で 120 時間焼結する。このようにして得られた試料は, X線回折の結果, 立方晶の  $\text{MgCu}_2$  型 Laves 相化合物であった。

これらの試料の磁化測定を行い, Curie 温度  $T_C$  および 0K での自発磁化の大きさ  $M(0,0)$  を求めた。 $T_C$  および  $M(0,0)$  の値はつぎのようにして求めた<sup>7)</sup>。 $\text{ZrZn}_2$  のような弱い遍歴電子強磁性体では磁化は 0K でも磁界によって大きく増加し飽和しない。したがって, 各温度での強い磁界

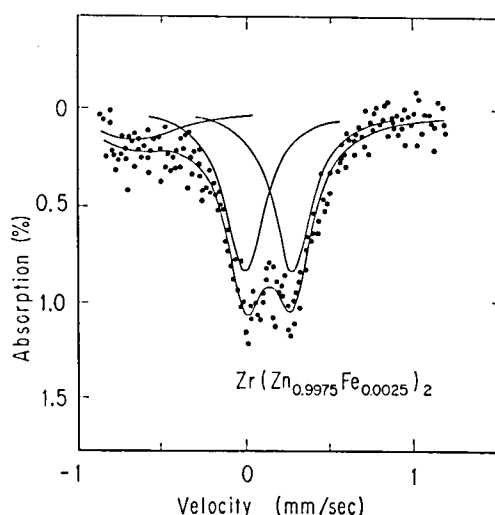
での磁化の値を磁界 0 へ外挿して自発磁化  $M(0, T)$  を決める。自発磁化はストーナー励起による次式

$$\left(\frac{M(0, T)}{M(0, 0)}\right)^2 = \left\{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right\}$$

にしたがうので,  $M(0, T)^2$  と  $T^2$  の関係から  $T_c$ ,  $M(0, 0)$  を求める。このようにして決めた  $T_c$  と  $M(0, 0)$  の Fe 濃度による変化を第 5.1 図に示す。0K での自発磁化および Curie 温度はともに Fe の濃度が増えたと減少する。Fe は  $\text{ZrZn}_2$  の強磁性を誘起するのではなくて逆に抑えていることがわかる。



第 5.1 図  $\text{Zr}(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$  の Curie 温度  $T_c$  と 0K での自発磁化  $M(0, 0)$ 。  $x=0$  の値は文献 7) の値である。

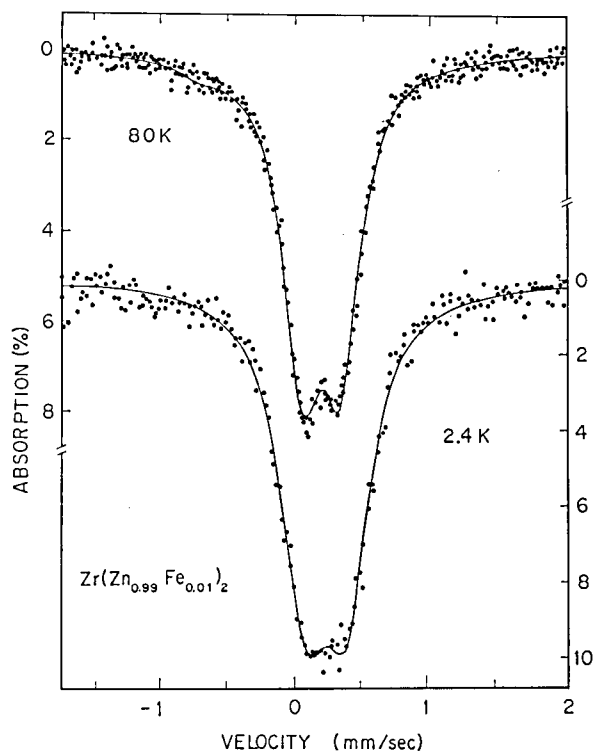


第 5.2 図  $\text{Zr}(\text{Zn}_{0.9975}\text{Fe}_{0.0025})_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の室温におけるメスバウアースペクトル。

### 5.2.2 メスバウアー効果

$^{57}\text{Fe}$  のメスバウアー効果は、室温から  $T_c$  より十分低い温度 2.4K まで測定した。 $\text{Zr}(\text{Zn}_{0.9975}\text{Fe}_{0.0025})_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の室温でのスペクトルを第 5.2 図に示す。四極子分裂したスペクトルで、四極子分裂の大きさ  $|e^2qQ|/2$  の値は  $(0.29 \pm 0.01)\text{mm/sec}$  である。低エネルギー側に見られる小さい吸収は  $\text{ZrZn}_2$  相以外の相 (非磁性の  $\text{ZrZn}_3$  相が少量混ざりやすい<sup>7)</sup>) に入った Fe によるものではないかと考えられる。 $\text{Zr}(\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2$  のスペクトルには、この吸収はほとんど観測されなかった。金属鉄を基準にした室温でのアイソマーシフトは  $\text{Zr}(\text{Zn}_{0.9975}\text{Fe}_{0.0025})_2$  では  $(0.14 \pm 0.01)\text{mm/sec}$ ,  $\text{Zr}(\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2$  では  $(0.07 \pm 0.01)\text{mm/sec}$  であった。

メスバウアースペクトルは  $T_c$  以下で少し広がる。第 5.3 図に  $\text{Zr}(\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2$  の 80K および 2.4K におけるスペクトルを示す。 $T_c$  以下でのスペクトルの広がりには  $\text{Zr}(\text{Zn}_{0.9975}\text{Fe}_{0.0025})_2$  の場合もほぼ同じ大きさである。この広がりが磁気的分裂によるものとする、内部磁場の大きさは



第 5.3 図  $\text{Zr}(\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の 80K および 2.4 K におけるメスバウアースペクトル。

表 5.1  $\text{Zr}(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のアイソマーシフト  $\Delta E_{\text{I.s.}}$  (金属鉄基準) と四極子分裂  $E_{\text{Q.s.}}$  ( $=|e^2qQ|/2$ ) の値。

T (K)	$\Delta E_{\text{I.s.}}$ (mm/sec)		$E_{\text{Q.s.}}$ (mm/sec)	
	$x=0.01$	0.0025	$x=0.01$	0.0025
300	$0.07 \pm 0.01$	$0.14 \pm 0.01$	$0.28 \pm 0.01$	$0.29 \pm 0.01$
200	$0.14 \pm 0.01$		$0.29 \pm 0.01$	
80	$0.21 \pm 0.01$	$0.25 \pm 0.01$	$0.29 \pm 0.01$	$0.29 \pm 0.01$
8	$0.24 \pm 0.01$		$0.30 \pm 0.01$	
4.2	$0.22 \pm 0.01$	$0.28 \pm 0.01$	$0.32 \pm 0.01$	$0.30 \pm 0.01$
2.4	$0.23 \pm 0.01$		$0.31 \pm 0.01$	

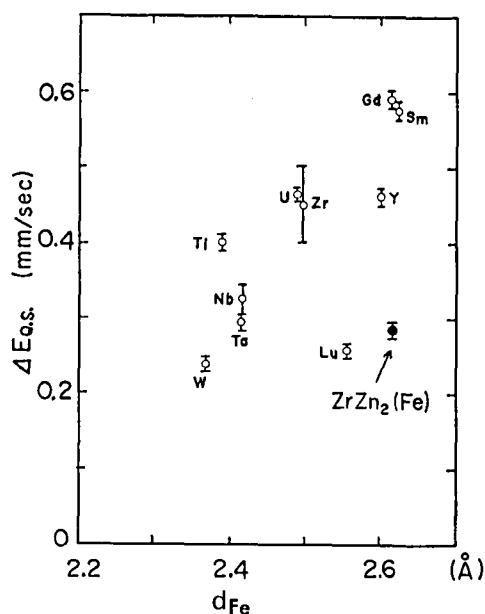
( $3 \pm 1$ ) kOe となる。

表 5.1 にアイソマーシフトおよび四極子分裂の値がまとめてある。

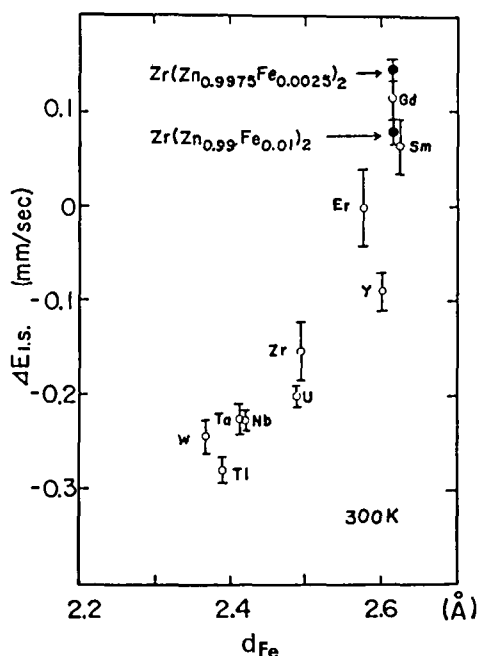
### 第 5.3 節 考察— $\text{ZrZn}_2$ 中の Fe の磁気モーメント

$\text{ZrZn}_2$  の結晶構造では, Zr の格子点は立方対称であり Zn の格子点は三方対称である。メスバウアースペクトルに四極子分裂が観測されたことから, Fe は Zn の位置に入っているものと考え





第 5.4 図 Laves 相の Fe 化合物中の四極子分裂の大きさ<sup>12)</sup>  $E_{Q.s.}(=|e^2qQ|/2)$  と Fe—Fe 間距離の関係。ZrZn<sub>2</sub>(Fe) の値は Zn—Zn 間距離に対してとった。



第 5.5 図 Laves 相 Fe 化合物中のアイソマーシフト<sup>12)</sup> と Fe—Fe 間距離の関係。ZrZn<sub>2</sub>(Fe) の値は Zn—Zn 間距離に対してとった。

られる。

第 5.4 図に Laves 相の Fe 化合物  $MFe_2$  における四極子分裂の大きさ<sup>12)</sup> と Fe—Fe 間距離の関係を示す。ZrZn<sub>2</sub> 中の Fe の値を Zn—Zn 間距離に対してプロットすると図中の黒丸の位置にくる。ZrZn<sub>2</sub> 中の Fe の値はほぼ  $MFe_2$  の分布の中に入っており、Fe が Zn と置き換わっているという推測を支持している。

Laves 相 Fe 化合物のアイソマーシフト<sup>12)</sup> は第 5.5 図に示すように Fe—Fe 間距離が大きくなるとともに増加する。ZrZn<sub>2</sub> 中の Fe は  $GdFe_2$ ,  $SmFe_2$  と同程度のアイソマーシフトを持っている。したがって、ZrZn<sub>2</sub> 中の Fe は Laves 相 Fe 化合物中の状態に近い状態にあると思われる。

ZrZn<sub>2</sub> 中の Fe の内部磁場は  $(3 \pm 1)$  kOe と非常に小さい値である。Wallace<sup>13)</sup> は、立方品の Laves 相 Fe 化合物では Fe の内部磁場の大きさはほぼ Fe の磁気モーメントに比例し、比例係数は  $\sim 140 \text{ kOe}/\mu_B$  であることを見出した。この関係を用いると、ZrZn<sub>2</sub> 中の Fe の磁気モーメントは  $\sim 0.02 \mu_B$  と計算される。一方、Mudoch et al.<sup>14)</sup> は核整列の実験から、ZrZn<sub>2</sub> 中の Zn の位置の内部磁場の大きさは、最大に見積もっても 25 kOe であり、この大きさは s 電子の分極で説明できることを報告している。したがって、ZrZn<sub>2</sub> 中の Fe の小さな内部磁場も 4s 電子の分極のみで説明することが十分可能である。

もし ZrZn<sub>2</sub> 中の Fe が  $ZrFe_2$ <sup>13)</sup> 中と同じように  $\sim 1 \mu_B$  の 3d モーメントを持っているとすると、3d モーメントの内部磁場に対する寄与の大部分が 4s モーメントにより打ち消されていることにな

る。3d スピンは 3d スピンと逆向きスピンを持った s 電子密度を原子核位置につくるので、3d モーメントによる内部磁場を 4s モーメントが打ち消すためには、3d モーメントと 4s モーメントが同じ方向を向いていなければならない。したがって、磁気モーメントとしては両者の寄与が加わった大きな値が観測されることになる。しかし、第 5.1 図からわかるように、このように大きな磁気モーメントは磁化測定では観測されていない。

## 第 5.4 節 結論

ZrZn<sub>2</sub> 中の <sup>57</sup>Fe のメスバウアー効果によりつぎのようなことが明らかになった。

ZrZn<sub>2</sub> 中の Fe は Zn の位置に入っている。Fe の磁気モーメントの大きさは  $\sim 0.02\mu_B$  ではっきりとした局在磁気モーメントは存在しない。ZrZn<sub>2</sub> 中の Fe が巨大磁気モーメントを誘起しない理由は Fe の位置に大きな局在磁気モーメントがないためである。

## 参 考 文 献

- 1) A. M. Clogston, B. T. Matthias, M. Peter, H. J. Williams, E. Corenzwit and R. C. Sherwood: Phys. Rev. **125** (1962) 541.
- 2) F. R. de Boer, C. J. Schnkel, J. Biesterbos and S. Proost: J. appl. Phys. **40** (1969) 1049.
- 3) P. R. Liddel and R. Street: J. Phys. F **3** (1973) 1648.
- 4) B. T. Matthias and R. M. Bozorth: Phys. Rev. **109** (1958) 604.
- 5) S. J. Pickart, H. A. Alperin, G. Shirane and R. Nathans: Phys. Rev. Letters **12** (1964) 444.
- 6) G. S. Knapp, F. Y. Fradin and H. V. Culbert: J. appl. Phys. **42** (1971) 1341.
- 7) S. Ogawa: *Researches of the Electrotechnical Laboratory* No. 735 (1973).
- 8) S. Foner, E. J. McNiff, Jr. and V. Sadagopan: Phys. Rev. Letters **20** (1967) 1233.
- 9) S. Ogawa: J. Phys. Soc. Japan **25** (1968) 109.
- 10) H. J. Blyth: J. Phys. C **1** (1968) 1604.
- 11) Y. Nishihara, S. Ogawa and S. Waki: Phys. Letters **48 A** (1974) 449.
- 12) M. V. Nevitt, C. W. Kimball and R. S. Preston: *Proc. Intern. Conf. on Magnetism*, Nottingham, 1964, p. 137.
- 13) W. E. Wallace: J. Chem. Phys. **41** (1964) 3857.
- 14) B. T. Murdoch, C. E. Olsen and W. A. Steyert: Phys. Letters **44 A** (1973) 413.

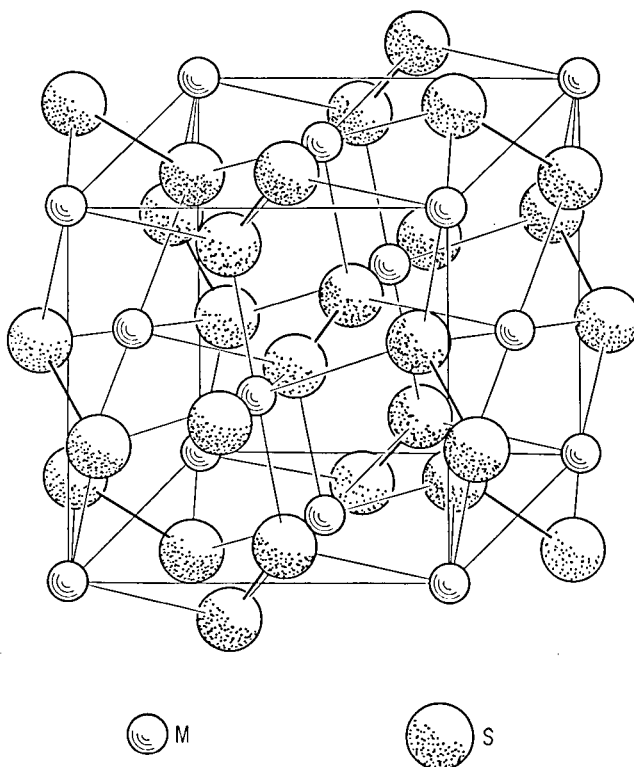
## 第6章 パイライト型化合物

### 第6.1節 序

#### 6.1.1 パイライト型化合物

パイライト型化合物は、 $\text{FeS}_2$  型の結晶構造を持つ、遷移金属  $\text{M}^{2+}$  とカルコゲン元素  $\text{X}^{1-}$  間の  $\text{MX}_2$  の組成比の化合物である。結晶構造は立方晶系 ( $T_h^h - \text{Pa}3$ ) に属し、第6.1図に示すように、金属原子は面心立方格子をつくっていて、それぞれの金属原子は、6個の最近接カルコゲン原子によりほぼ正八面体的にとりかこまれている。この正八面体は少し歪んでおり、各金属原子には  $[111]$  方向またはそれと等価な  $[\bar{1}11]$ ,  $[1\bar{1}1]$ ,  $[11\bar{1}]$  のいずれかの方向の軸性の三方結晶場がはたらいている。この章では、3d 遷移金属とカルコゲン元素との化合物をあつかう。

電子状態は、Mn 化合物では、立方結晶場による d 準位の  $t_{2g}$  と  $e_g$  準位への分裂がフント結合のエネルギーより小さく、高スピン状態にある。その他の 3d 遷移金属 (Fe から Zn まで) の化合



第6.1図 パイライト型結晶構造<sup>11)</sup>  $\text{MS}_2$

物の場合には、結晶場による分裂の方が大きく、低スピン状態が実現している。FeS<sub>2</sub> では  $t_{2g}$  バンドが6個の電子により占められている。CoS<sub>2</sub> から ZnS<sub>2</sub> までゆくにつれて  $e_g$  バンドに1から4個の電子がつまっていく。

3d 遷移金属 2 硫化物については、最近いくつかのくわしい研究が行われた<sup>1-3)</sup>。FeS<sub>2</sub> はバンドギャップ  $\sim 0.9\text{eV}$  の半導体、CoS<sub>2</sub> は強磁性金属、NiS<sub>2</sub> は反強磁性半導体、CuS<sub>2</sub> は金属、ZnS<sub>2</sub> はバンドギャップ  $\sim 2.5\text{eV}$  の半導体である。これらの硫化物の磁気的および電気的性質は  $e_g$  バンドに順次電子が詰められてゆくことで説明され、この系が単純な 3d- $e_g$  バンド遷移金属とみなせることを示している<sup>1,3)</sup>。 $t_{2g}$  および  $e_g$  バンドのバンド幅は  $\sim 1\text{eV}$  と狭いことが、電子分光<sup>4,5)</sup> および比熱<sup>6)</sup>の実験から確められている。 $e_g$  バンドが半分満たされた NiS<sub>2</sub> は、電子相関効果により Hubbard ギャップが  $e_g$  バンドの真中にでき、半導体になったものである<sup>3)</sup>。この物質は、電子相関による金属・非金属転移、すなわち Mott 転移を研究するのに適した物質であり、Ni を Co, Cu で置換した実験<sup>3)</sup>、S を Se で置換した実験<sup>7,8)</sup>、圧力を加えた実験<sup>9,10)</sup>などが行われている。

パイライト型化合物は、電子構造が簡単であること、同一結晶構造を持った固溶体をつくることのできることで、d 電子の局在・非局在境界から磁気モーメントが消える領域までを含んでいることなどから、金属中の磁気モーメントとはどのような電子状態であるかを調べるため、また化合物磁性体の多種多様な磁性を解明するためなどに有益な情報を提供すると考えられており<sup>11-13)</sup>、さかんに研究されている物質である。

### 6.1.2 メスバウアー効果によるパイライト型化合物の研究

パイライト型化合物のメスバウアー効果による研究としては、つぎのようなものがある。

1966 年、Temperley and Lefevre<sup>14)</sup> は FeS<sub>2</sub> のメスバウアー効果を測定し、金属鉄を基準としたアイソマーシフト  $0.31\text{mm/sec}$ 、四極子分裂の大きさ  $0.614\text{mm/sec}$  であると報告した。その後、Vaughan and Drickamer<sup>15)</sup> は  $200\text{kbars}$  までの高圧下での FeS<sub>2</sub> のメスバウアー効果により、圧力増加とともに Fe の位置の s 電子濃度が増加すること、および四極子分裂の大きさが増加することを見出した。また単結晶 FeS<sub>2</sub> の測定が Garg et al.<sup>16)</sup> および Montano and Seehra<sup>17)</sup> により行われ、アイソマーシフト  $(0.325 \pm 0.005)\text{mm/sec}$ 、四極子分裂  $(0.62 \pm 0.01)\text{mm/sec}$  と報告されている。

1969 年に、Gallager et al.<sup>18)</sup> は  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$  の測定結果を報告した。Fe のメスバウアースペクトルは、磁気秩序を持った試料中でも、非常に小さな磁気分裂しか示さない。その結果、Fe は全濃度域で低スピン状態にあり、磁気モーメントは Co 原子が持っていることが明らかにされた。CoS<sub>2</sub> 中の <sup>57</sup>Fe の内部磁場の解析は Woodhams et al.<sup>19)</sup>、Wortman et al.<sup>20)</sup>、McCann and Ward<sup>21)</sup>らにより行われている。Woodhams et al.<sup>19)</sup> は、Co スピンは電場勾配の主軸から  $30^\circ$  または  $75^\circ$  の角度を持った non-collinear な構造をつくっていると報告した。その後、Wortman et al.<sup>20)</sup> は磁場中のメスバウアー効果の測定から、また McCann and Ward<sup>21)</sup> はスペクトルの詳しい解析から、Fe の位置の電場勾配の符号は  $e^2qQ$  でとったとき正であることを明らかにし、Co ス

ピンと電場勾配の主軸との角度は  $75^\circ$  の可能性が強いことを示した。McCann and Ward<sup>21)</sup> は  $\text{NiS}_2$ ,  $\text{CoSe}_2$ ,  $\text{NiSe}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアー効果についても測定し、アイソマーシフトの体積依存性について議論している。

最近,  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の磁気構造を調べるために,  $^{61}\text{Ni}$  のメスバウアー効果の測定が, Czjzek et al.<sup>22,23)</sup>, Krill et al.<sup>24,25)</sup> により行われた。Ni スピンの構造は non-collinear な構造であるということが示されているが, スペクトルの分裂が十分でなく, Ni スピンの向きについてのくわしい情報は得られていない。

$\text{MnTe}_2$  のメスバウアー効果による研究としては, Pasternak and Spijkervet<sup>26)</sup> による  $^{125}\text{Te}$  のメスバウアー効果および Pasternak<sup>27)</sup> による  $^{129}\text{I}$  のメスバウアー効果が報告されている。 $^{125}\text{Te}$  の内部磁場の解析から,  $\text{MnTe}_2$  のスピン構造は non-collinear な fcc 第1種構造であることが明らかにされている<sup>28)</sup>。

### 6.1.3 この研究の目的

筆者は, 以下の5つの場合についてつぎのような目的で, パイライト型化合物のメスバウアー効果による研究を行った<sup>29~34)</sup>。

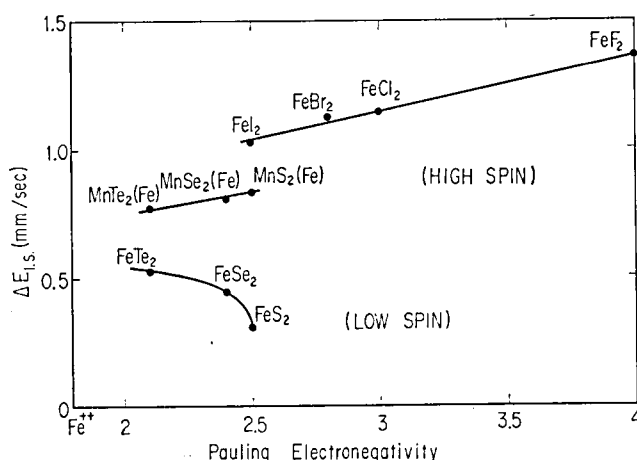
#### (1) パイライト型化合物中の $^{57}\text{Fe}$ のメスバウアー効果

##### ——低スピン状態における2価のFeのアイソマーシフト

イオン結晶中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアー効果は, これまでかなり詳しく研究されており, アイソマーシフトや内部磁場の大きさと化学結合性との関係などがかなり明らかにされている<sup>35)</sup>。しかし, 共有結合性の強い物質, たとえば低スピンの2価の鉄など, についてはまだほとんど調べられていない。Kjekshus and Rakke<sup>36)</sup> および Temperley and Lefevre<sup>14)</sup> はマーカサイト型  $\text{MX}_2$  結晶中の  $^{57}\text{Fe}$  のアイソマーシフトと Fe の占める体積との相関関係を調べた。同様のことを, McCann and Ward<sup>21)</sup> は数種のパイライト型化合物で調べた。しかし, アイソマーシフトと体積の関係はあまり明らかではない。

2価のFeのアイソマーシフト(金属鉄基準)を陰イオンの電気陰性度を横軸にプロットすると第6.2図のようになる<sup>37)</sup>。高スピン状態のFeのアイソマーシフトは電気陰性度が増加すると増加する。この結果は定性的にはつぎのように解釈されている<sup>38)</sup>。分子軌道論<sup>39)</sup>によれば, 化学結合は陰イオンから金属への  $\sigma$ -結合を通じた電子の移動および金属から陰イオンへの  $\pi$ -結合を通じた移動により安定化されている。高スピンの化合物では  $\sigma$ -結合のみが重要であり, まわりのイオンの電気陰性度が大きくなると, 電子の移動量が減少し金属原子の核の位置の電子密度は減少する。この場合, p および d 電子の減少は核の位置の s 電子密度を増加させる効果を持つが, s 電子が直接変化する効果の方が大きく, 全体としては陰性度の増加とともに核の位置の電子密度は減少することになる。したがってFeのアイソマーシフトは増加する。一方低スピンの化合物では,  $\sigma$ -結合に加えて  $\pi$ -結合も重要になる。 $\pi$ -結合は,  $\sigma$ -結合を通じて金属原子上に集まった余分の電荷をとり除くことにより結合を安定化させる作用を持つ。この  $\pi$ -結合により金属原子のd電子が陰イオン

の方へ移動する。陰イオンの電気陰性度が増しイオン性が強くなると、この $\pi$ -結合の寄与は減少すると考えられるので金属原子上のd電子は増加する。したがって、核の位置のs電子密度は減少し、 $\sigma$ -結合と同様に、 $\pi$ -結合もアイソマーシフトを増加させると予想される。しかし、第6.2図に示すように実験結果は予想と全く逆であり、低スピン化合物のアイソマーシフトは陰イオンの電気陰性度が増すと急激に減少している。パイライト型化合物中のFeはMnの化合物を除きすべて低スピン状態となる。したがって、この系は低スピン状態の2価のFeの電子状態を調べるのに最も適した系である。そこで筆者は、パイライト型化合物中の $^{57}\text{Fe}$ のメスbauer効果を測定し、化学結合性とアイソマーシフトの関係についてくわしい検討を行った<sup>29)</sup>。



第6.2図 2価のFeのアイソマーシフト(金属鉄基準)と陰イオンの電気陰性度との関係。

## (2) $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 中の $^{57}\text{Fe}$ のメスbauer効果—— $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ の磁気構造について

$e_g$ バンドに電子が半分つまった $\text{NiS}_2$ はMott-Hubbard転移により半導体となった反強磁性体である。Néel温度は試料によりばらついていて、40~65K位の範囲にある。温度を下げてゆくと $T_C=30\text{K}$ で弱い強磁性があらわれる。中性子回折の実験がHastings and Corliss<sup>40)</sup>およびMiyadai et al.<sup>41)</sup>により、粉末または多磁区構造の単結晶を用いて行われている。スピン構造は、 $T_N$ 以下ではfccの第1種構造<sup>42)</sup>であり、 $T_C$ 以下では第2種構造<sup>42)</sup>があらわれ第1種構造と共存していることが明らかにされている。しかし粉末または多磁区構造の単結晶を用いた中性子回折実験ではスピン構造がcollinearなのかnon-collinearなのかを区別することはできない。メスbauer効果を用いるとこのような場合に中性子回折では得られない情報を得ることができる。たとえば、 $\text{MnTe}_2$ のnon-collinearな磁気構造は $^{125}\text{Te}$ のメスbauer効果と中性子回折の結果から決められている<sup>28)</sup>。

$\text{NiS}_2$ のSをSeで置き換えてゆくと、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ とおいたときの $x \approx 0.5$ 付近で金属・半導体転移を生ずる<sup>7)</sup>。これは $\text{NiSe}_2$ 中の3d軌道と $sp^3$ 軌道の混合が強いいため、SをSeで置き換えてゆくと電子相関効果が弱められ、 $e_g$ バンド中のギャップが消失するために生ずると解釈されてい

る。 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の状態図が Jarrett et al.<sup>8)</sup> によりつくられ、 $0.475 \leq x < 0.6$  の領域では温度を下げると半導体から金属への一次転移が生ずることが示された。その後 Gautier et al.<sup>43)</sup> はこれを改良し、 $0.6 \leq x \leq 0.9$  の間に金属反強磁性相があることを明らかにした。Plumier and Krill<sup>44)</sup> の中性子回折の実験結果によれば、この金属相でも磁気構造は fcc の第 1 種構造であることが確かめられている。

筆者は、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  に  $^{57}\text{Fe}$  を添加しメスbauer効果の測定を行い磁気構造を調べた<sup>30,31)</sup>。本研究とほとんど同じ時期に同様の目的で  $^{61}\text{Ni}$  のメスbauer効果の測定が行われている<sup>22~25)</sup>。しかし  $^{61}\text{Ni}$  のスペクトルは分裂が小さく、Ni スピンの向きについてのくわしい情報は得られていない。

### (3) $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$ のメスbauer効果

$\text{FeS}_2$  は  $t_{2g}$  バンドが満たされた常磁性の半導体であり、 $\text{CoS}_2$  は  $e_g$  バンドに  $1/4$  電子が入った金属強磁性体である。一方  $\text{NiS}_2$  は  $e_g$  バンドが半分満たされた Mott-Hubbard 絶縁体である。最近 Adachi et al.<sup>45)</sup> は  $\text{CoS}_2$  と等しい  $d$  電子数を持った  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  を高圧合成し、その磁氣的・電気的性質を報告した。電気伝導は半導体的であり、帯磁率は  $\sim 75\text{K}$  以上の温度では反強磁性的相互作用を持った Curie-Weiss 則に従うが、 $\sim 75\text{K}$  以下になると急激に増加することが報告されている。磁気秩序が存在するかどうかは明らかではない。

$\text{CoS}_2$  と  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  の差の原因をはっきりさせるためには微視的測定が重要である。筆者はメスbauer効果を測定し、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  中の Fe の原子状態および磁気秩序について検討した<sup>32)</sup>。

### (4) $\text{CoSe}_2$ 中の $^{57}\text{Fe}$ のメスbauer効果

$\text{CoSe}_2$  は  $T_N \sim 90\text{K}$  の反強磁性体であると考えられてきた<sup>46)</sup>。しかし比熱の測定では磁気秩序による寄与は全く観測されなかった。そこで  $^{57}\text{Fe}$  を添加した試料をつくり、メスbauer効果の測定により、磁気秩序が存在するかどうかを調べた<sup>33)</sup>。

### (5) $\text{MnTe}_2$ 中の $^{125}\text{Te}$ のメスbauer効果

$\text{MnTe}_2$  の磁氣的性質については、1959 年 Hastings et al.<sup>47)</sup> により、帯磁率および中性子回折の測定結果が報告された。磁気構造は fcc の第 1 種構造であることが示された。その後 Sawaoka and Miyahara<sup>48)</sup> による帯磁率および電気抵抗の報告、Lin and Hacker<sup>49)</sup> および Okada and Miyadai<sup>50)</sup> による帯磁率の報告、Westrum and Grønvald<sup>51)</sup> による比熱の報告などが出されている。Pasternak and Spijkervet<sup>26)</sup> は 1969 年  $^{125}\text{Te}$  のメスbauer効果の結果を報告した。その結果  $\text{MnTe}_2$  の磁気構造は non-collinear であり、Mn スピンと電場勾配の主軸とのなす角は  $4.2\text{K}$  では約  $30^\circ$ 、 $77\text{K}$  では約  $0^\circ$  であることが明らかにされた<sup>26,28)</sup>。

パイライト型化合物のように  $d$  電子が非局在化しかけている物質中では超交換相互作用として第 2 近接原子までとったハイゼンベルグ模型では不十分であり、もっと高次の効果を取り入れる必要があると考えられている。最近、局在スピン間の 4 次の相互作用の磁気構造に与える影響が Yoshimori and Inagaki<sup>52,53)</sup> により、理論的に研究されている。その結果、fcc のハイゼンベルグ模

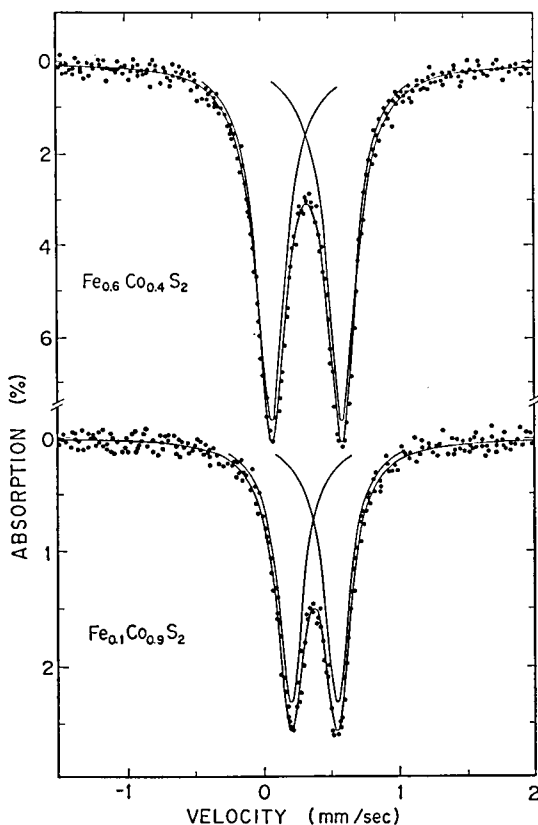
型では共存し得ない2つのスピン構造が共存する可能性のあることが示され、 $\text{NiS}_2$  の30K以下のスピン構造はこのような高次効果を考えることにより理解できることが明らかにされた。 $\text{MnTe}_2$  の磁気構造にもこのような超交換相互作用の高次の効果が影響している可能性があると考えられる。

筆者は、 $\text{MnTe}_2$  の磁気構造の温度変化を明らかにする目的で  $^{125}\text{Te}$  のメスbauer効果の温度変化をくわしく測定した<sup>34)</sup>。

## 第6.2節 実験結果と解析

### 6.2.1 試料

測定に用いた試料は焼結法<sup>54)</sup>により得られた多結晶である。0.5%以下のFeを含んだ試料は、90%以上に濃縮された  $^{57}\text{Fe}$  を用いて作った。まず  $\text{Co}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}$  および  $\text{Ni}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}$  の合金をつくり粉末にする。 $\text{CoS}_2(^{57}\text{Fe})$ ,  $\text{CoSe}_2(^{57}\text{Fe})$ ,  $\text{NiS}_2(^{57}\text{Fe})$ ,  $\text{NiSe}_2(^{57}\text{Fe})$  は、これらをSまた



第6.3(a)図  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の室温におけるメスbauerスペクトル。



は Se とともに石英管に真空封入し約 700°C で約 1 日熱処理する。これを粉末にし再び石英管に封入し、硫化物は 740°C で 70 時間、セレン化物は 700°C で 70 時間焼結した。

$\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{S}_2$  ( $^{57}\text{Fe}$  0.3%) の試料は  $\text{CoS}_2$  と  $\text{Ni}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{Se}_2$  の粉末を混合し、プレスした後 740°C で 70 時間焼結して得られた。

$\text{NiS}_2$  と  $\text{NiSe}_2$  の混晶は、上で得られた  $\text{Ni}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{S}_2$  および  $\text{Ni}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{Se}_2$  の多結晶の粉末を混合したものを、740°C で 30 時間焼結してつくった。

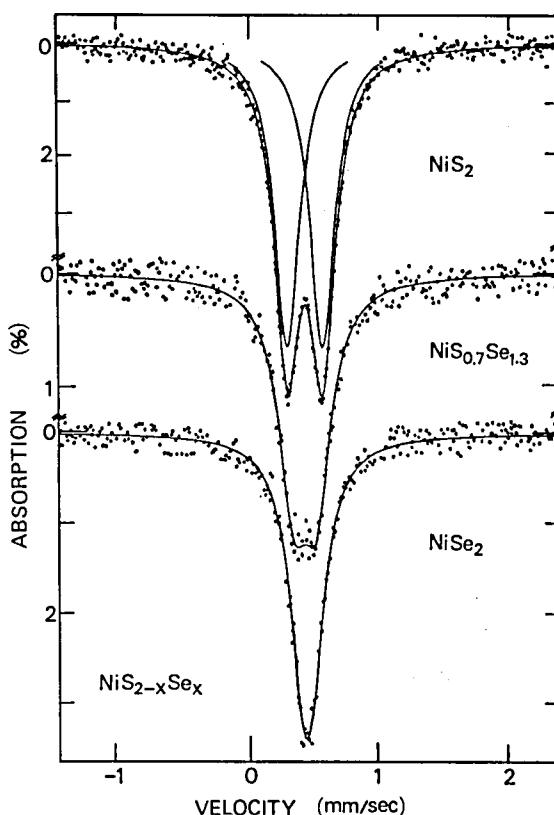
$\text{MnTe}_2$  は Mn および Te を石英管に真空封入し、740°C で 1 日熱処理した後、粉末にし再封入し 740°C で 7 日間焼結した。

以上のようにして得られた試料は、X 線回折の結果、いずれもパイライト型構造のみであった。

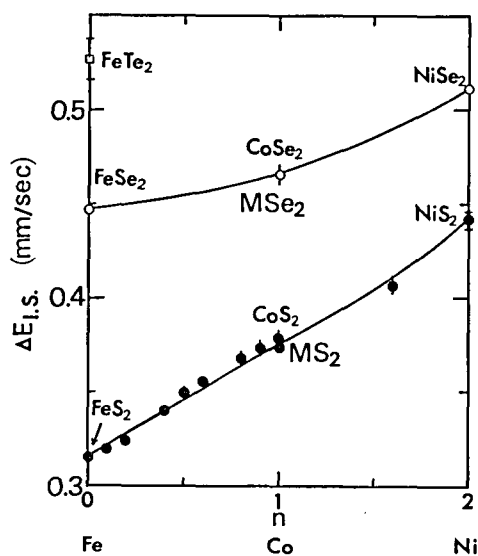
$\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  は高压合成により得られた試料である<sup>45)</sup>。

### 6.2.2 $^{57}\text{Fe}$ の室温でのスペクトル

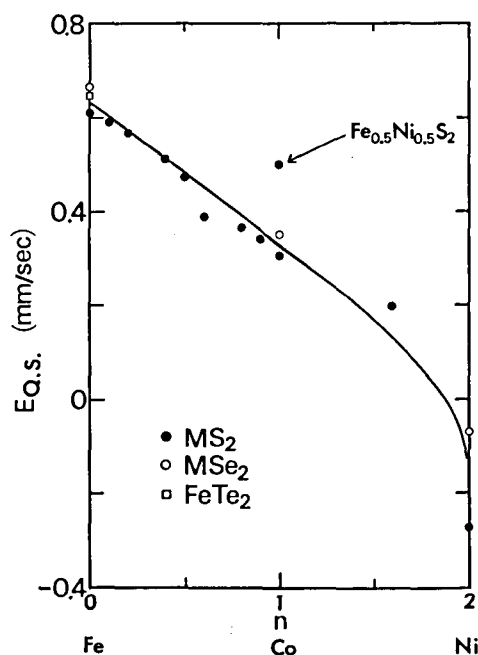
パイライト型化合物中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアースペクトルは、室温では四極子分裂した 2 本の吸収線となる。第 6.3 (a) 図に  $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{S}_2$  の、(b) 図に  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  のスペクトルを示す。図中の実線は計算機により最小二乗法で求めた吸収曲線である。スペクトルの中心（アイソマーシフト）



第 6.3 (b) 図  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の室温におけるメスバウアースペクトル。



第 6.4 図 パイライト型化合物  $MX_2$  ( $M=Fe, Co, Ni; X=S, Se, Te$ ) 中の  $^{57}Fe$  のアイソマーシフト。横軸は  $e_g$  バンド中の平均電子数をあらわす。



第 6.5 図 パイライト型化合物中の  $^{57}Fe$  の四極子分裂の大きさ  $\left(\frac{1}{2}e^2qQ\right)$ 。

および四極子分裂の大きさは、計算機解析により求めた 2 本の吸収線の位置より決めた。

金属鉄を基準にしたアイソマーシフトを第 6.4 図に示す。ここで横軸の  $n$  は  $e_g$  バンド中の電子

表 6.1 パイライト型化合物中の  $^{57}Fe$  のアイソマーシフト  $\Delta E_{I.s.}$  (金属鉄基準) および四極子分裂  $E_{Q.s.}$  ( $=e^2qQ/2$ ) の値。

	$\Delta E_{I.s.}$ (mm/sec)	$E_{Q.s.}$ (mm/sec)
$FeS_2$	$0.315 \pm 0.001$	$0.612 \pm 0.002$
$Fe_{0.9}Co_{0.1}S_2$	$0.320 \pm 0.002$	$0.592 \pm 0.004$
$Fe_{0.8}Co_{0.2}S_2$	$0.324 \pm 0.001$	$0.570 \pm 0.002$
$Fe_{0.6}Co_{0.4}S_2$	$0.340 \pm 0.002$	$0.514 \pm 0.004$
$Fe_{0.5}Co_{0.5}S_2$	$0.350 \pm 0.003$	$0.474 \pm 0.006$
$Fe_{0.4}Co_{0.6}S_2$	$0.355 \pm 0.002$	$0.390 \pm 0.004$
$Fe_{0.2}Co_{0.8}S_2$	$0.368 \pm 0.004$	$0.364 \pm 0.008$
$Fe_{0.1}Co_{0.9}S_2$	$0.374 \pm 0.004$	$0.339 \pm 0.008$
$CoS_2$ (0.5%Fe)	$0.379 \pm 0.002$	$0.308 \pm 0.004$
$Fe_{0.5}Ni_{0.5}S_2$	$0.374 \pm 0.004$	$0.50 \pm 0.01$
$Co_{0.4}Ni_{0.6}S_2$ (0.3%Fe)	$0.376 \pm 0.005$	$0.20 \pm 0.01$
$NiS_2$ (0.5%Fe)	$0.442 \pm 0.002$	$-0.273 \pm 0.004$
* $FeSe_2$	$0.447 \pm 0.003$	$0.667 \pm 0.003$
$CoSe_2$ (0.5%Fe)	$0.466 \pm 0.005$	$0.356 \pm 0.010$
$NiSe_2$ (0.5%Fe)	$0.512 \pm 0.002$	$-0.073 \pm 0.004$
* $FeTe_2$	$0.527 \pm 0.012$	$0.649 \pm 0.012$

(\*T. A. Bither, private communication.)

表 6.2 FeS<sub>2</sub> および Ni<sub>0.995</sub>Fe<sub>0.005</sub>S<sub>2</sub> のアイソマーシフト(C.S.)の77Kと292Kにおける差。 $\theta_e$  はアイソマーシフトの差から求めた Debye 温度,  $\theta_D$  は比熱から求めた Debye 温度である。

	C. S. (mm/sec) (77K)–(292K)	$\theta_e$ (deg)	$\theta_D$ (deg)
FeS <sub>2</sub>	0.094±0.002	610±15	605±5
NiS <sub>2</sub> (0.5%Fe)	0.108±0.004	560±30	445±5

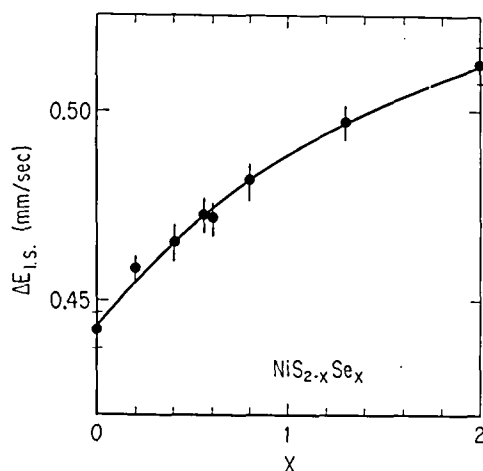
数の平均値をあらわす。アイソマーシフトは硫化物およびセレン化物ともにnの増加とともに大きくなる。硫化物の大きくなり方はセレン化物より2倍位大きい。

第 6.5 図は四極子分裂の大きさ ( $\frac{1}{2}e^2qQ$ ) の n 依存性を示す。四極子分裂の大きさはnが増加すると減少する。硫化物, セレン化物およびテルル化物の間の差は比較的小さい。アイソマーシフトの場合と対照的である。

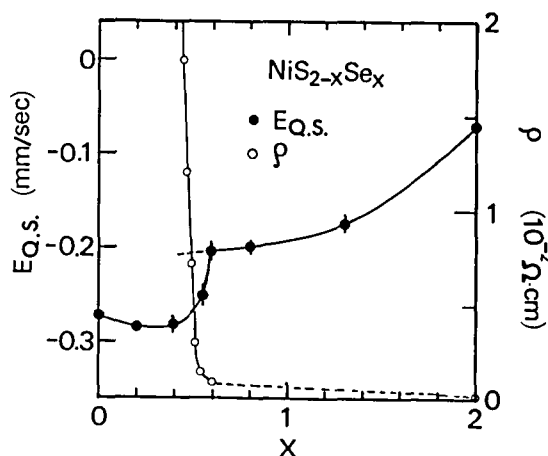
表 6.1 に実験結果がまとめてある。ここで FeSe<sub>2</sub> と FeTe<sub>2</sub> の値は Bither<sup>55)</sup>により測定された結果である。

表 6.2 に FeS<sub>2</sub> および Ni<sub>0.995</sub>Fe<sub>0.005</sub>S<sub>2</sub> のアイソマーシフトの77Kと292Kにおける差を示す。アイソマーシフトの温度変化は FeS<sub>2</sub> の方が小さいことがわかる。

Ni<sub>0.995</sub> <sup>57</sup>Fe<sub>0.005</sub>S<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> のアイソマーシフトおよび四極子分裂の Se 濃度 x 依存性を第 6.6 図,



第 6.6 図 NiS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> 中の <sup>57</sup>Fe の室温におけるアイソマーシフト。

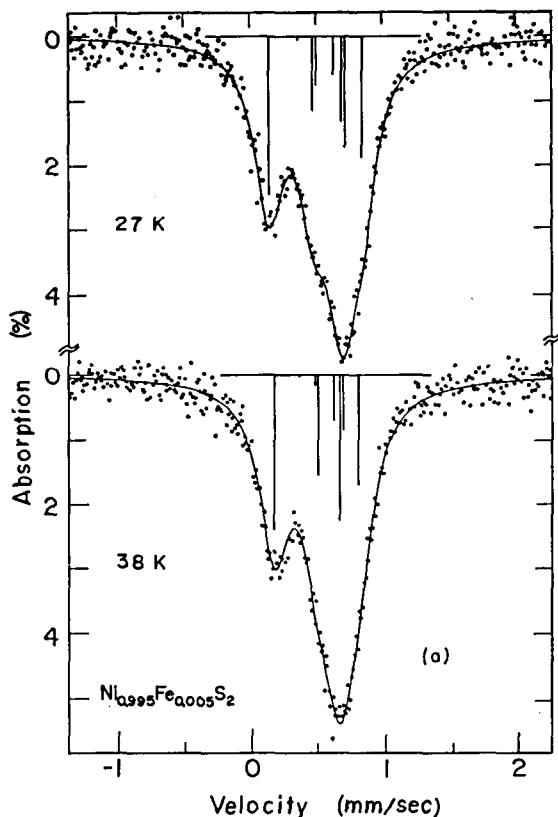


第 6.7 図 NiS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> 中の <sup>57</sup>Fe の四極子分裂の大きさおよび室温における電気抵抗<sup>7)</sup>。

表 6.3  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアーパラメータ,  $\Delta E_{\text{I.S.}}$  および  $E_{\text{Q.S.}}$  はそれぞれ室温におけるアイソマーシフトおよび四極子分裂を示す。H は 4.2K での内部磁場,  $\theta$  は内部磁場の方向と電場勾配の主軸との角度をあらわす。

x	$\Delta E_{\text{I.S.}}$ (mm/sec)	$E_{\text{Q.S.}}$ (mm/sec)	H (kOe)	$\theta$ (deg)
0	$0.442 \pm 0.002$	$-0.273 \pm 0.004$	$19.1 \pm 0.3$	$23 \pm 3$
0.2	$0.458 \pm 0.003$	$-0.286 \pm 0.006$	$18.2 \pm 0.3$	$25 \pm 4$
0.4	$0.465 \pm 0.005$	$-0.282 \pm 0.010$	$16.0 \pm 0.5$	$32 \pm 4$
0.55	$0.473 \pm 0.005$	$-0.252 \pm 0.010$	—	—
0.6	$0.472 \pm 0.005$	$-0.203 \pm 0.010$	$11.4 \pm 0.5$	$25 \pm 6$
0.8	$0.481 \pm 0.005$	$-0.200 \pm 0.010$	$7.0 \pm 1.2$	
1.3	$0.497 \pm 0.008$	$-0.181 \pm 0.016$		
2.0	$0.512 \pm 0.002$	$-0.073 \pm 0.004$		

第 6.7 図に示す。アイソマーシフトは  $x$  の増加とともに増加し  $\text{NiSe}_2$  中の Fe の値になるが, その増加の割合は単純に Se 濃度に比例しているわけではない。四極子分裂の大きさは  $x \sim 0.5$  付近で Se 濃度が増えると約 0.1mm/sec 増加する。



第 6.8 (a) 図  $\text{Ni}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{S}_2$  のメスバウアースペクトルの温度変化。

表 6.3 にアイソマーシフトの値および四極子分裂の値を示す。四極子分裂の符号は、4.2K のスペクトルから得られたものである。

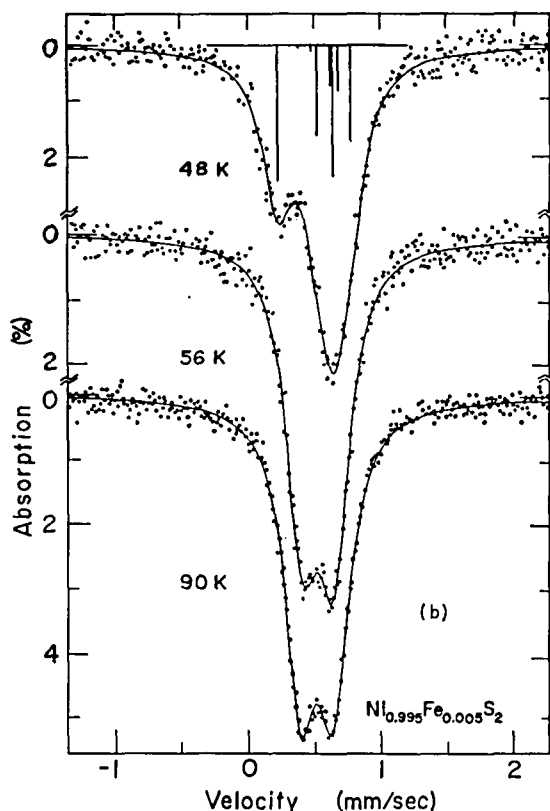
### 6.2.3 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 中の $^{57}\text{Fe}$ のスペクトル

#### (1) Fe の電子状態

$\text{Ni}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{S}_2$  のスペクトルの温度変化を第 6.8 (a), (b) 図に示す。スペクトルは Néel 温度  $T_N$  以上では四極子分裂した 2 本の吸収線からなるが、Néel 温度以下では幅が広がり非対称になる。弱い強磁性のあらわれる 30K 以下でもスペクトルに本質的な差は見られない。この非対称なスペクトルは四極子分裂と磁気的分裂が重なった結果生じたものである。

Se 濃度を増したときの 4.2K におけるスペクトルの変化を第 6.9 図に示す。S を Se で置換したときも、本質的には  $\text{NiS}_2$  のパターンと同じである。Se 濃度を増すと、スペクトルの広がり小さくなり、4.2K での内部磁場が減少することがわかる。

$\text{FeS}_2$  中の Fe はスピン  $S=0$  の低スピン状態 ( $t_{2g}^6$ ) にある<sup>56)</sup>。 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  中の Fe のスペクトルは 4.2K でも  $\sim 0.5\text{mm/sec}$  程度しか広がらない。したがって、 $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場の大きさは  $S>0$



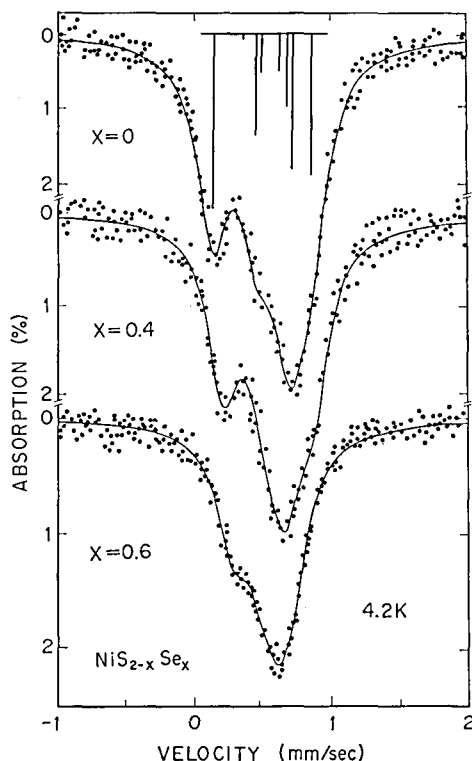
第 6.8 (b) 図  $\text{Ni}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{S}_2$  のメスbauer  
スペクトルの温度変化。

の状態の Fe から予想される値よりはるかに小さい。このことは、Fe 原子は  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  中でも  $\text{FeS}_2$  と同じ低スピン状態にあることを示している。同様の結論が、 $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{S}_2$  の場合にも得られている<sup>18,19)</sup>。

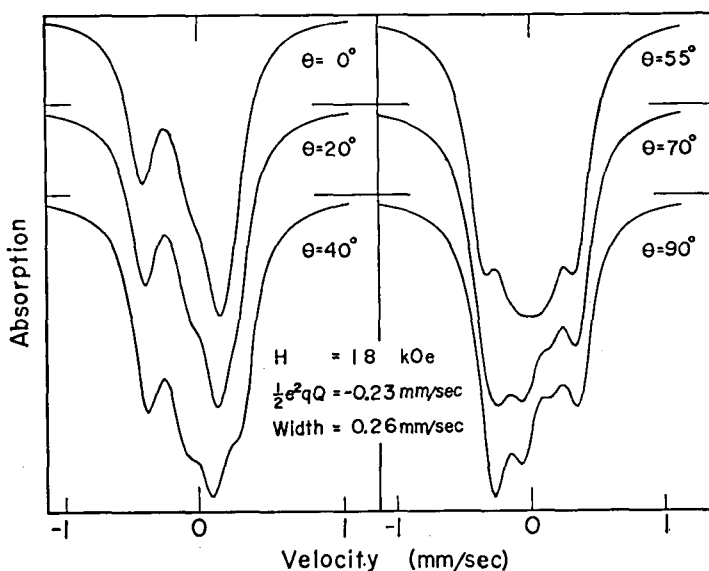
## (2) スペクトルの解析

パイライト型構造では、金属原子の位置には軸性の三方結晶場がはたらいている。したがって、メスバウアースペクトルの解析では電場勾配の非対称パラメータ  $\eta$  を零と置くことができる。

$T_N$  以下で観測されたスペクトルが、電場勾配の主軸と内部磁場の方向とのなす角  $\theta$  が一種類であるとして説明できるかどうかを見るため、粉末試料に対するメスバウアースペクトルを種々の  $\theta$  に対して計算してみた。内部磁場  $H=18\text{kOe}$ 、四極子分裂  $e^2qQ/2=-0.23\text{mm/sec}$ 、ローレンツ形吸収線の線幅  $0.26\text{mm/sec}$  ととして、 $\theta$  を  $0$  から  $90^\circ$  まで変えたときのスペクトルを第6.10図に示す。この図と観測されたスペクトルとを比



第6.9図  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の  $4.2\text{K}$  におけるメスバウアースペクトル。



第6.10図 内部磁場の方向と電場勾配の主軸とのなす角  $\theta$  を変えたときのメスバウアースペクトルの変化。内部磁場  $H=18\text{kOe}$ 、四極子分裂  $e^2qQ/2=-0.23\text{mm/sec}$ 、ローレンツ形吸収線の線幅  $0.26\text{mm/sec}$  と仮定して計算した。

較してみると、観測されたスペクトルは、 $\theta$  の異なるいくつかのスペクトルを重ね合わせてつくられるのではなくて、一種類の  $\theta$  によるスペクトルであることがわかる。 $\theta$  が一種類でないスペクトルの例は後に示すことにする。

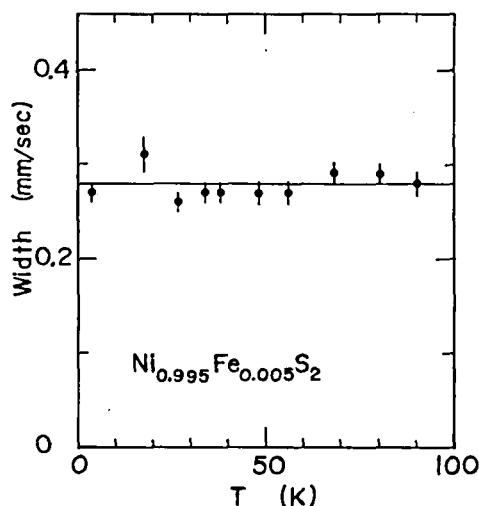
スペクトルは第2章の2.4.4で述べた方法により計算機により解析した。内部磁場  $H$ 、四極子分裂  $e^2qQ/2$ 、アイソマーシフト、角度  $\theta$  および線幅  $W$  をパラメータとして、 $\eta=0$  とおいて実験スペクトルから最も良く合うパラメータの値を求めた。第6.8図、第6.9図の実線は計算機により合わせた理論曲線である。計算機により合わせる場合に、パラメータ  $\theta$  の初期値として数種類の値をとった。 $\theta$  の初期値が  $55^\circ$  より小さい場合には、すべて同じ  $\theta$  の値に収束した。しかし  $55^\circ$  より大

きい初期値の場合には、 $\theta$  の値が発散してしまい決めることができなかった。二種類の  $\theta$  を仮定して、最も良く合うパラメータを求めることも試みたがうまく合わせることはできなかった。

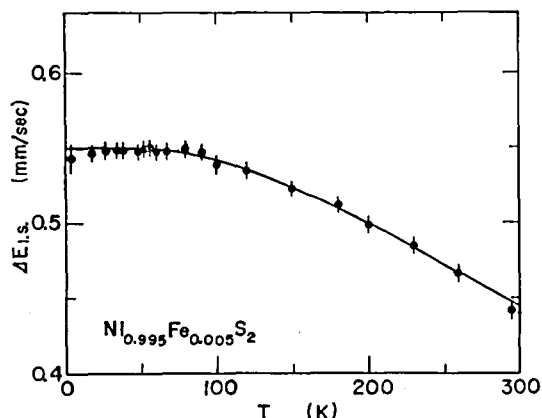
第6.11図は  $\text{Ni}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{S}_2$  のスペクトルの解析で得られた線幅  $W$  の90K から4.2Kまでの温度変化である。線幅は常磁性領域から反強磁性領域まで、実験誤差の範囲で一定である。この結果は角度  $\theta$  が一種類であるとした解析が正しいことを示していると考えられる。

### (3) アイソマーシフトと四極子分裂の温度変化

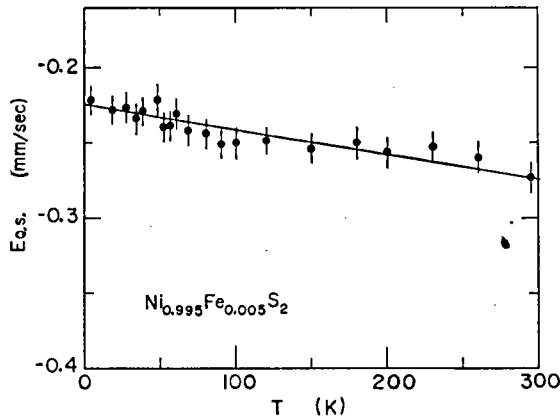
$\text{Ni}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{S}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のアイソマーシフトの温度変化は第6.12図のようにになる。アイソマーシフト  $\Delta E_{I.s.}$  は温度が高くなると減少する。この温度変化は主として固体内原子の熱振動によ



第6.11図  $\text{Ni}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{S}_2$  のメスバウアースペクトルの解析から得られたローレンツ形吸収線の線幅  $W$  の温度変化。



第6.12図  $\text{Ni}_{0.995}^{57}\text{Fe}_{0.005}\text{S}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のアイソマーシフトの温度変化。



第 6.13 図  $\text{Ni}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{S}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の四極子分裂 ( $e^2qQ/2$ ) の温度変化。

る 2 次ドップラー効果により生ずる (第 2 章 § 2.1 の (3))。すなわち  $\Delta E_{\text{I.s.}}$  は次式のようにかける。

$$\Delta E_{\text{I.s.}} = E_{\text{I.s.}}^0 - \left( \frac{E}{2Mc^2} \right) U \quad (6.1)$$

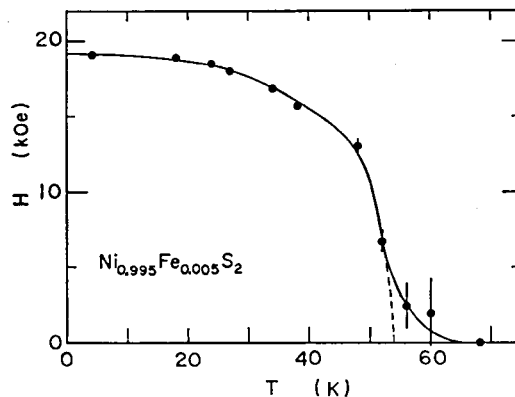
$E$  は  $\gamma$  線のエネルギー,  $c$  は光速,  $M$  はメスバウアー原子の質量,  $U$  はメスバウアー原子のエネルギーである。図の温度変化は  $E_{\text{I.s.}}^0 \approx 0.64 \text{ mm/sec}$ , Debye 温度  $\sim 560 \text{ K}$  とすることにより説明できる。

第 6.13 図は四極子分裂  $E_{\text{q.s.}} (= e^2qQ/2)$  の温度変化である。 $E_{\text{q.s.}}$  の符号は負であり, 絶対値は温度上昇とともに増加する。温度係数は  $-(0.17 \pm 0.07) \times 10^{-3} \text{ mm}/(\text{sec} \cdot \text{K})$  である。

$\text{NiS}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のアイソマーシフトおよび四極子分裂はいずれも,  $T_N = 54 \text{ K}$  および  $T_C = 30 \text{ K}$  で異常は示さない。

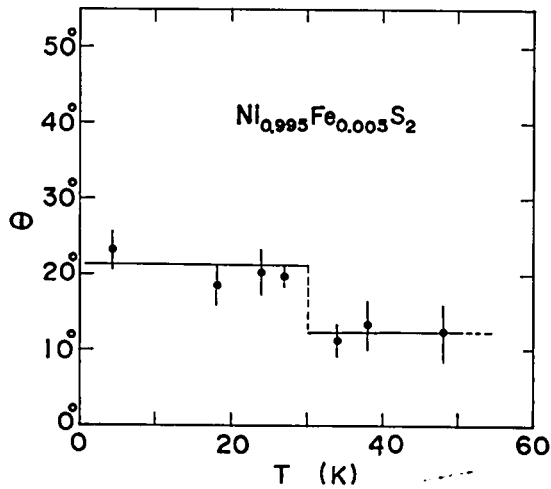
$\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の四極子分裂の符号は全濃度域で負である。

#### (4) $^{57}\text{Fe}$ の内部磁場



第 6.14 図  $\text{NiS}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場の温度変化。

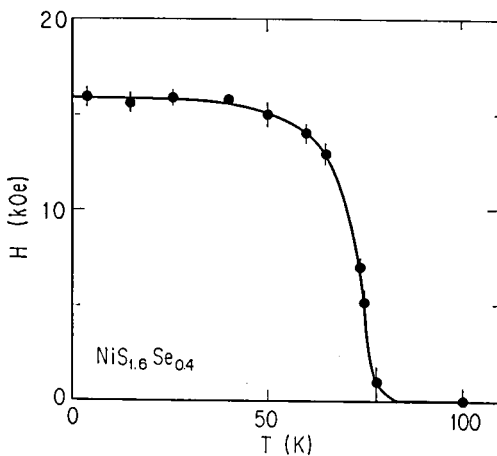




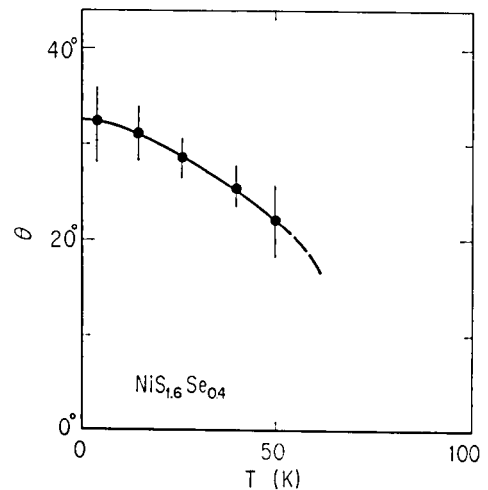
第 6.15 図  $\text{NiS}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場の方向と電場勾配の主軸との角度  $\theta$  の温度変化。

$\text{NiS}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場の温度変化および内部磁場の方向と電場勾配の主軸とのなす角  $\theta$  の温度変化をそれぞれ第 6.14 図および第 6.15 図に示す。  $T_0=30\text{K}$  においても内部磁場の大きさには変化は見られない。ところが  $\theta$  には 30K で変化が観測された。  $\theta$  の値は 30K 以下では  $(21 \pm 6)^\circ$  であり 30K 以上では  $(12 \pm 4)^\circ$  である。

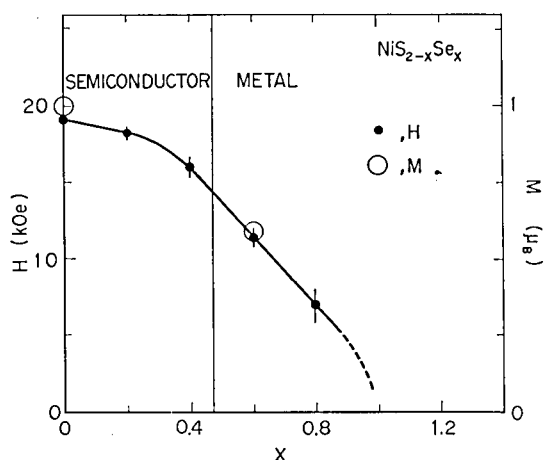
第 6.16 図および第 6.17 図は  $\text{NiSi}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場および角度  $\theta$  の温度変化である。内部磁場は 0 から 50K 付近の温度までほとんど変化せず、50K を越えると急激に減少する。内部磁場の温度変化から求められる  $T_N$  は 77K である。一方、  $\theta$  は 4.2K では約  $33^\circ$  であるが、温度が



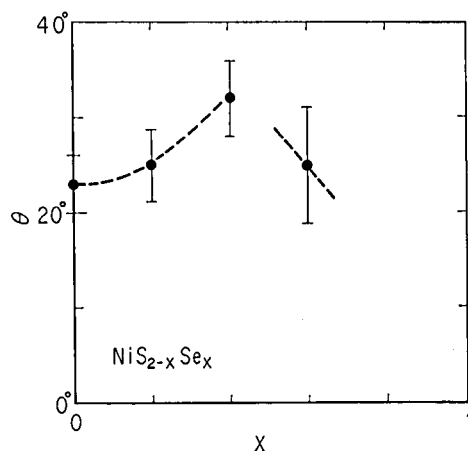
第 6.16 図  $\text{NiSi}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場の温度変化。



第 6.17 図  $\text{NiSi}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場の方向と電場勾配の主軸との角度  $\theta$  の温度変化。



第 6.18 図  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の 4.2K における内部磁場。白丸印は中性子回折実験<sup>40,44)</sup>より求められた Ni の磁気モーメントを示す。



第 6.19 図  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  中の の内部磁場の方向と電場勾配の主軸との角度  $\theta$ 。値は 4.2K での測定値を示す。

上昇するにつれて  $0^\circ$  に向って減少する。

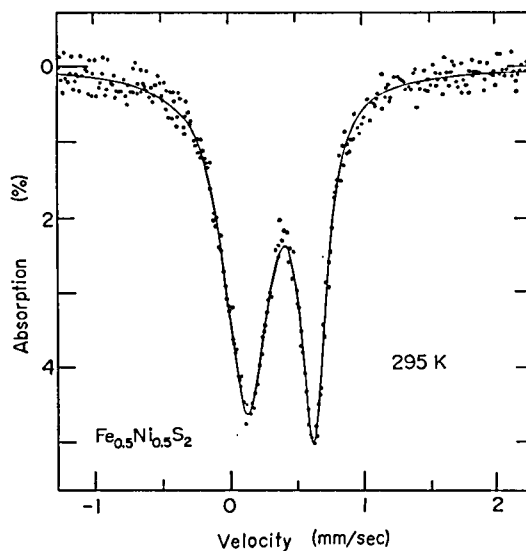
$\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の 4.2K における内部磁場および  $\theta$  の値を第 6.18 図および第 6.19 図に示す。内部磁場の大きさは Se 濃度が増すと減少する。その減少の割合は  $x \sim 0.3$  を越えると急に大きくなる。金属・非金属転移の生ずる  $x \sim 0.5$  付近でも内部磁場にとびは観測されない。4.2K における内部磁場および  $\theta$  の値が表 6.3 にまとめている。  $x=0.8$  の試料の  $\theta$  は、内部磁場による分裂が小さくて求めることができなかった。

## 6.2.4 $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$ 中の $^{57}\text{Fe}$ のスペクトル

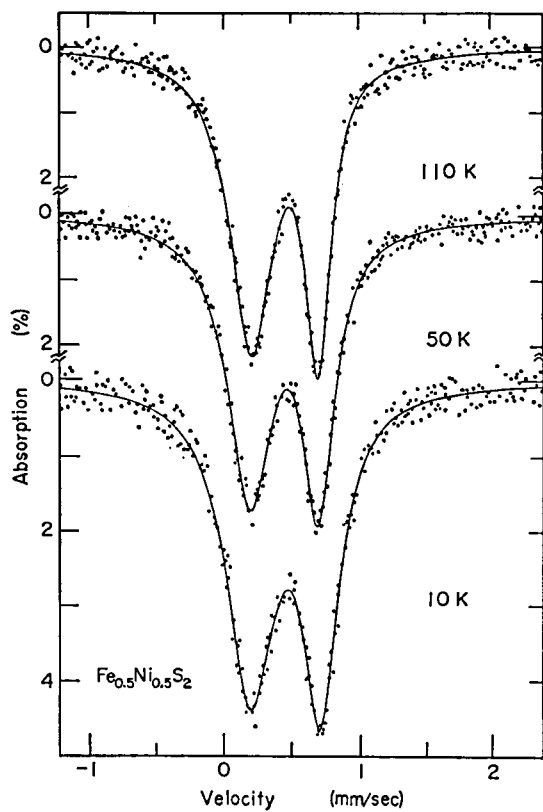
### (1) スペクトルの解析

第 6.20 図は  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の 295K におけるメスバウアースペクトルである。四極子分裂した非対称なスペクトルである。低エネルギー側の吸収線の線幅は、高エネルギー側の線幅に比べて約 1.7 倍広い。この結果は  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  中の Fe のアイソマーシフトおよび四極子分裂の大きさに分布があることを示している。

第 6.21 図にスペクトルの温度変化を示す。100K 以下になるとスペクトルの線幅に広がりが生ずる。広がり的大小が小さいこととアイソマーシフトおよび四極子分裂の大きさに分布があることから、このスペクトルをシミュレーションにより解析することは非常にむずかしい。そこで、ここでは単純に、2本の吸収線を用いて解析することを行った。この2本の吸収線の位置から、スペクトルの中心位置と分裂の大きさを求めた。100K 以上では、このようにして決めた中心位置および分裂の大きさは平均のアイソマーシフトおよび四極子分裂の大きさをあらわす。100K 以下では磁気分裂の効果が入ってくるため正確には、平均のアイソマーシフトおよび四極子分裂にはならな



第 6.20 図  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の室温におけるメスバウアースペクトル。



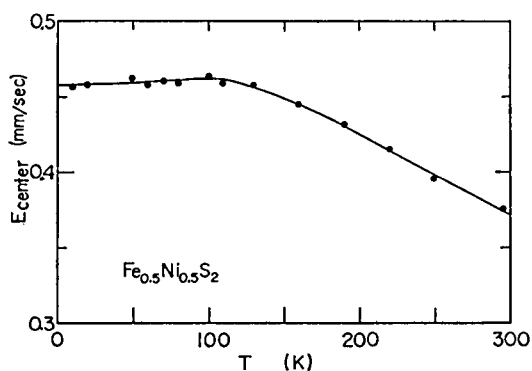
第 6.21 図  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  のメスバウアースペクトルの温度変化。

い。しかし、ここでは一応の目安として、これらの値をアイソマーシフトおよび四極子分裂の値として用いる。

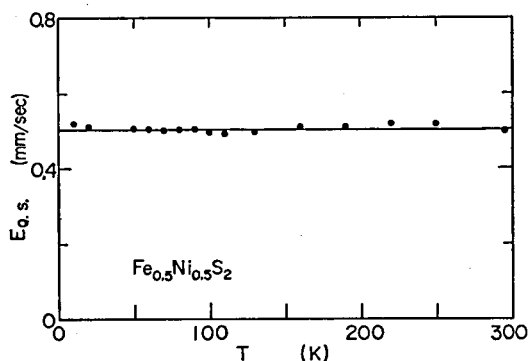
## (2) アイソマーシフトと四極子分裂

金属鉄を基準とした平均のアイソマーシフトの値は 295K で  $(0.376 \pm 0.005)$  mm/sec である。この値は  $\text{CoS}_2$  中の Fe の値に近いものである。アイソマーシフトの温度変化を第 6.22 図に示す。2 次ドップラー効果により、温度上昇とともに減少する。

平均の四極子分裂の大きさは 295K で  $(0.50 \pm 0.01)$  mm/sec である。この値は  $\text{FeS}_2$  の値と  $\text{CoS}_2$  中の Fe の値との中間の値である。第 6.23 図に示すように四極子分裂の大きさはほとんど温度変化しない。



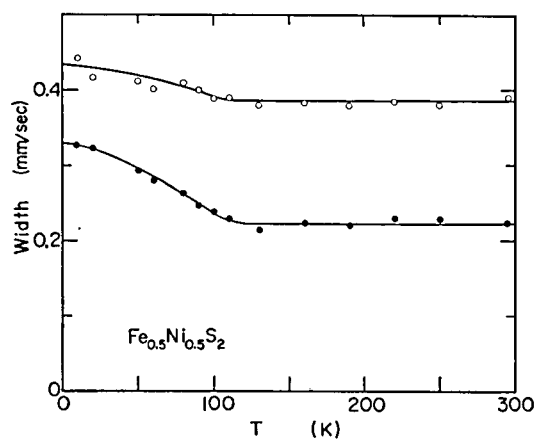
第 6.22 図  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のアイソマーシフトの温度変化。



第 6.23 図  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  の四極子分裂の温度変化。

## (3) 線幅の温度変化

第 6.24 図は線幅の温度変化である。図中の白丸印は低エネルギー側の吸収線の線幅であり、黒丸印は高エネルギー側の吸収線の線幅である。線幅は 100K 以下になると広がり始める。これは磁気分裂による効果であると考えられる。線幅の広がりから見積もられる内部磁場の大きさは 10K で  $(6 \pm 2)$  kOe である。この内部磁場は、 $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  の磁気秩序または  $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場のゆら

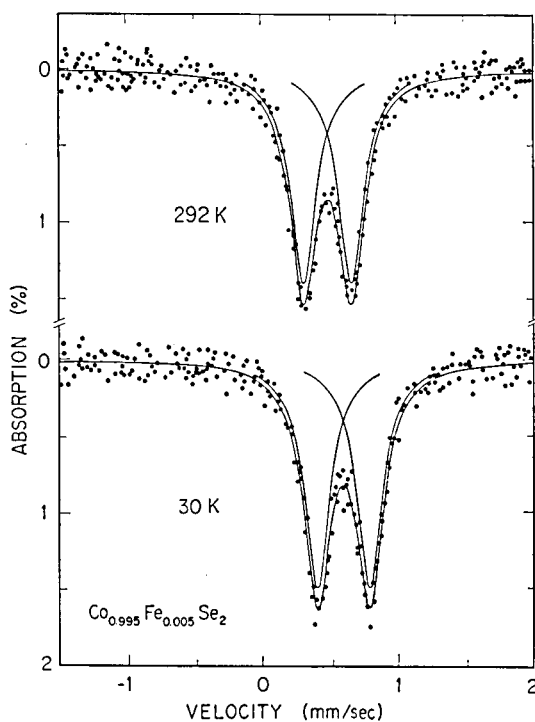


第 6.24 図  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  のメスバウアースペクトルの線幅の温度変化。

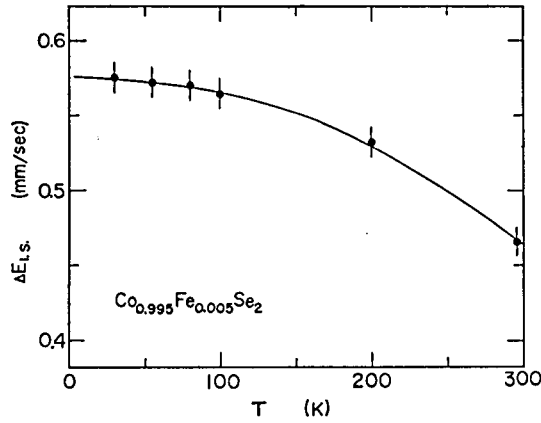
ぎが遅くなったことによる常磁性緩和効果<sup>57,58)</sup>により生じたものと考えられる。

### 6.2.5 $\text{CoSe}_2$ 中の $^{57}\text{Fe}$ のスペクトル

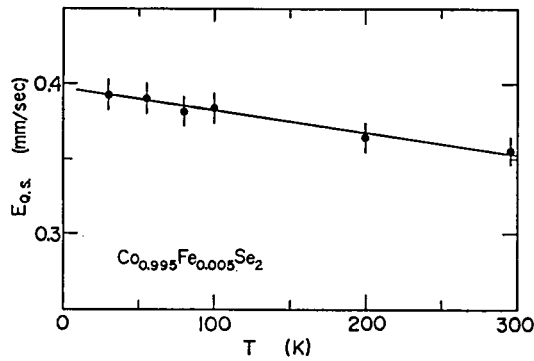
第6.25図に  $\text{Co}_{0.995}\text{Fe}_{0.005}\text{Se}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアースペクトルを示す。室温から 30K ま



第 6.25 図  $\text{CoSe}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアースペクトル。



第 6.26 図  $\text{CoSe}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のアイソマーシフトの温度変化。

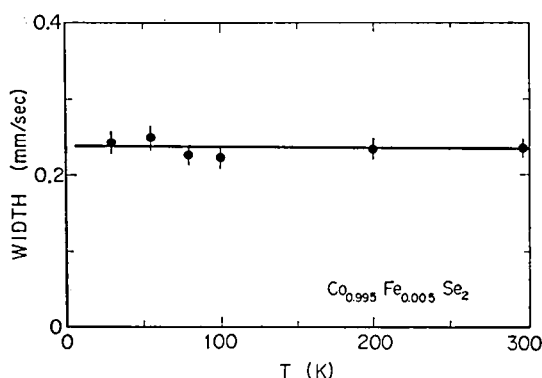


第 6.27 図  $\text{CoSe}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の四極子分裂の温度変化。

表 6.4  $\text{CoSe}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアーパラメータ。 $\Delta E_{\text{I.s.}}$  は金属鉄を基準としたアイソマーシフト,  $E_{\text{Q.s.}}$  は四極子分裂の大きさ ( $e^2qQ/2$ ),  $W$  はローレンツ形吸収線の半値幅をあらわす。

T (K)	$\Delta E_{\text{I.s.}}$ (mm/sec)	$E_{\text{Q.s.}}$ (mm/sec)	$W$ (mm/sec)
292	$0.483 \pm 0.010$	$0.356 \pm 0.010$	$0.236 \pm 0.010$
200	$0.549 \pm 0.010$	$0.366 \pm 0.010$	$0.232 \pm 0.010$
100	$0.582 \pm 0.010$	$0.385 \pm 0.010$	$0.220 \pm 0.010$
80	$0.588 \pm 0.010$	$0.382 \pm 0.010$	$0.225 \pm 0.010$
55	$0.590 \pm 0.010$	$0.391 \pm 0.010$	$0.250 \pm 0.014$
30	$0.593 \pm 0.010$	$0.393 \pm 0.010$	$0.241 \pm 0.010$

で対称な四極子分裂したスペクトルである。表 6.4 にアイソマーシフト, 四極子分裂, 吸収線の線幅の値がまとめてある。第 6.26 図, 第 6.27 図はそれぞれアイソマーシフトおよび四極子分裂の大きさの温度変化を示す。第 6.28 図は線幅の温度変化である。線幅はほとんど温度変化しないことがわかる。 $\text{CoSe}_2$  の  $T_N$  と考えられている  $90\text{K}^{46)}$  以下でも, 磁気秩序の存在を示すような広がりまた



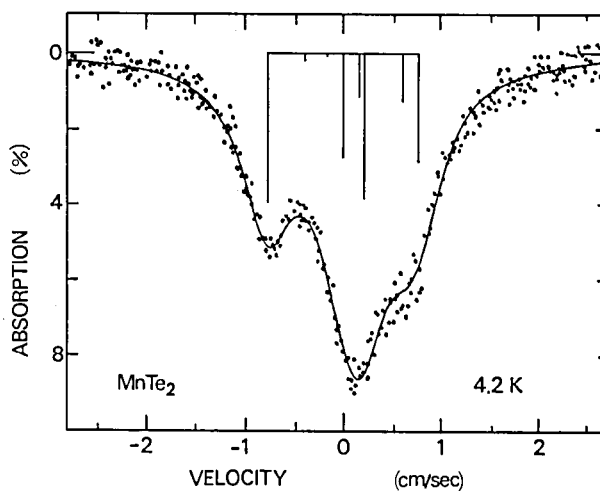
第 6.28 図  $\text{CoSe}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウースペクトルの線幅（ローレンツ形吸収線の半値幅）の温度変化。

は分裂はほとんど見られない。この結果は、Panissod et al.<sup>59)</sup>の Co および Se の NMR の結果と一致している。

### 6.2.6 $\text{MnTe}_2$ 中の $^{125}\text{Te}$ のスペクトル

#### (1) スペクトルの解析

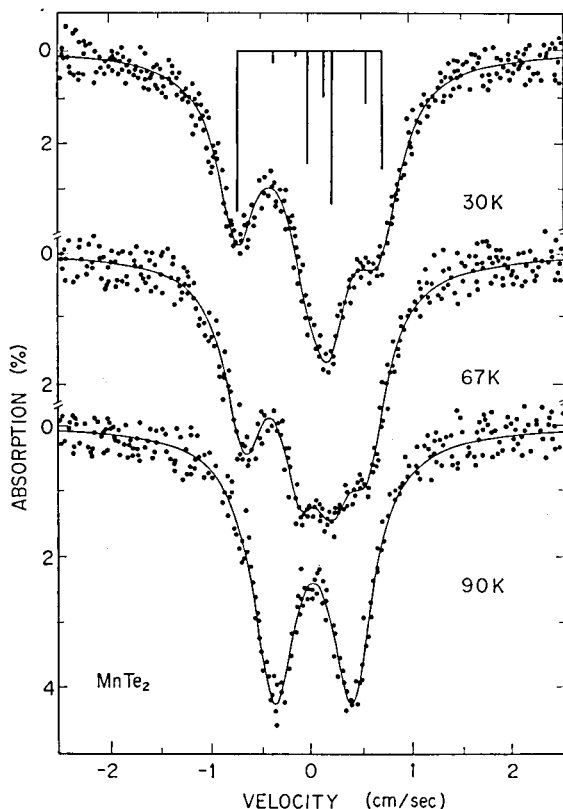
$\text{MnTe}_2$  中の  $^{125}\text{Te}$  の 4.2K におけるメスバウースペクトルを第 6.29 図に示す。磁氣的分裂と四極子分裂とが重なったスペクトルである。内部磁場はまわりの Mn スピンによってつくられた transferred hyperfine field (THF) である。Pasternak and Spijkervet<sup>26)</sup>によると、 $\text{MnTe}_2$  の Te 核の位置の電場勾配は  $\text{Te}^{1-}-\text{Te}^{1-}$  の分子結合によりつくられるもので、 $[111]$  またはそれと等価な  $[\bar{1}11]$ ,  $[1\bar{1}1]$ ,  $[11\bar{1}]$  方向にある分子結合軸方向にある。したがって、ここでは  $\text{NiS}_2$



第 6.29 図  $\text{MnTe}_2$  中の  $^{125}\text{Te}$  の 4.2K でのメスバウースペクトル。

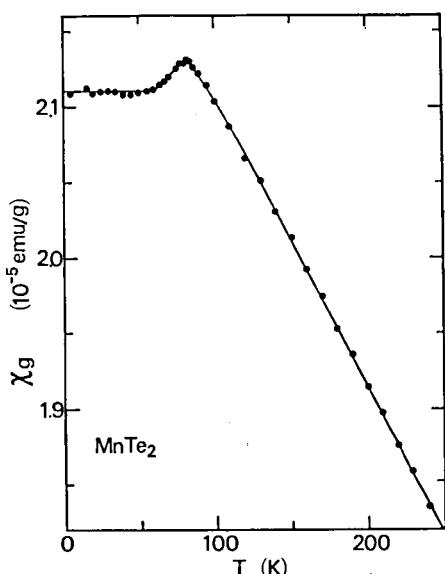
表 6.5 MnTe<sub>2</sub> 中の <sup>125</sup>Te の 4.2K でのメスbauerパラメータ。

$e^2qQ/2$ (mm/sec)	H (kOe)	width (mm/sec)	$\theta$ (deg)
$-6.54 \pm 0.18$	$127 \pm 3$	$6.0 \pm 0.3$	$23 \pm 3$
$(-7.75)$	$114 \pm 7$	$8.5 \pm 0.2$	$30^{+3}_{-5}^*$

\*M. Pasternak and A. L. Spijkervet : Phys. Rev. **181** (1969) 574.第 6.30 図 MnTe<sub>2</sub> 中の <sup>125</sup>Te のメスbauerスペクトルの温度変化。

のスペクトルの解析の場合と全く同様に、電場勾配の非対称パラメータ  $\eta=0$  において、計算機により、内部磁場  $H$ 、電場勾配の大きさ  $e^2qQ/2$ 、 $H$  と電場勾配の主軸とのなす角  $\theta$ 、アイソマーシフト、線幅などを求めた。図中の実線は、計算機によりデータ点に合わせた理論曲線である。表 6.5 に得られたパラメータの値を示す。Pasternak and Spijkervet<sup>26)</sup>により得られた値も同時に示した。彼らのデータとの違いは線幅および四極子分裂の大きさにある。線幅については、本研究の結果は <sup>125</sup>Te の励起状態の寿命から求まる値 4.9mm/sec に近くっており、線源および装置の質が向上していることを示していると考えられる。四極子分裂の大きさについては、Pasternak and Spijkervet は  $e^2qQ/2$  を常磁性領域 90K の値に固定して解析した。しかし、本研究では  $e^2qQ/2$  もパラメータとして最適値を求めたため差が生じたものである。 $e^2qQ/2$  の値は、常磁性領域の値より





第 6.31 図  $\text{MnTe}_2$  の帯磁率の温度変化。

小さい方が，明らかに誤差の二乗は小さくなる。

スペクトルの温度変化を第 6.30 図に示す。90 K では磁気的分裂は消えて，四極子分裂のみとなる。この試料の Néel 温度は帯磁率の測定結果（第 6.31 図）によると 85 K である。第 6.32 図に，これらのスペクトルの解析から得られた線幅の温度変化を示す。線幅の平均値は  $\sim 5.5 \text{ mm/sec}$  である。

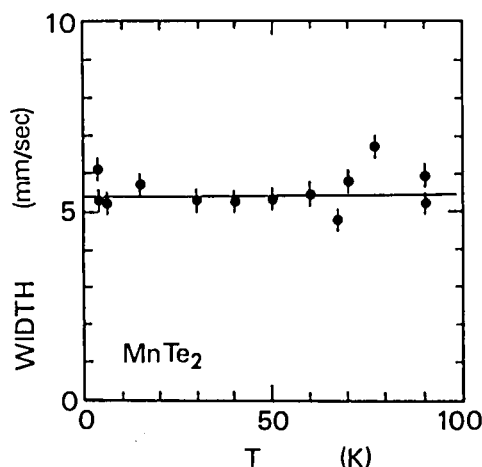
### (2) 四極子分裂の温度変化

第 6.33 図に四極子分裂の大きさの温度変化を示す。低温側では  $-6 \text{ mm/sec}$  で，高温側では  $-8 \text{ mm/sec}$  であり， $\sim 60 \text{ K}$  でとびが観測された。高温側の値は Pasternak and Spijkervet<sup>26)</sup> の値

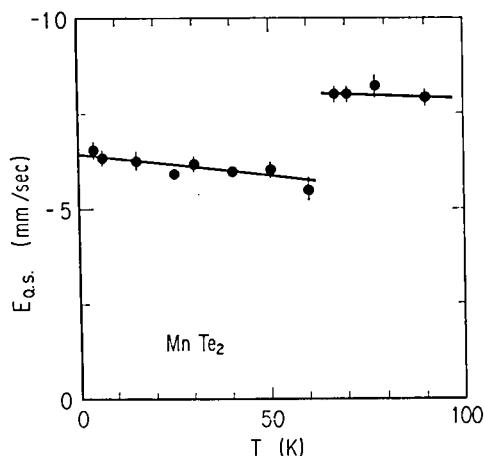
と一致している。 $\text{MnTe}_2$  の結晶構造は 4.2 K までパイライト型であることが確かめられている<sup>47)</sup>。また  $^{125}\text{Te}$  の位置の電場勾配は  $\text{Te}^{1-}-\text{Te}^{1-}$  分子結合によりつくられており， $\text{Te}-\text{Te}$  間の距離に敏感である。したがって， $e^2qQ/2$  の値の 60 K でのとびは， $\text{Te}$  の位置の変化，すなわち結晶の内部パラメータの変化により生じている可能性が強い。第 6.31 図に示すように帯磁率には 60 K で異常は見出されない。しかし，熱膨張係数は 60 K で変化し，低温側で  $10^{-5} \text{ \AA}$  程度の格子定数の縮みが観測されている<sup>66)</sup>。

### (3) 内部磁場の温度変化

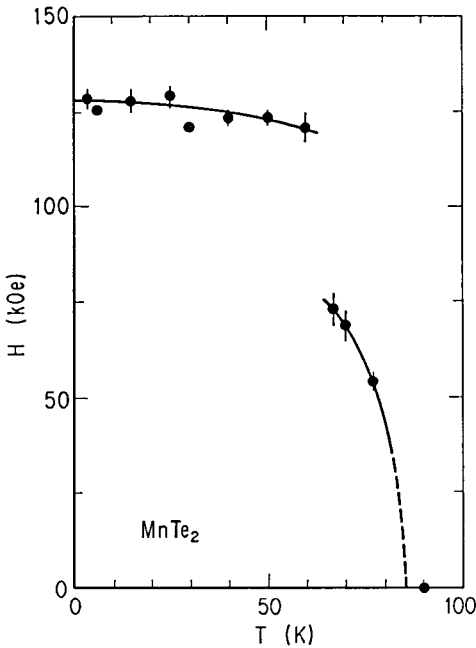
$^{125}\text{Te}$  の位置の内部磁場は，温度を上げてゆくと第 6.34 図のように，60 K で 125 kOe から 75



第 6.32 図  $^{125}\text{Te}$  のスペクトルの解析から得られたローレンツ形吸収線の半値幅の温度変化。



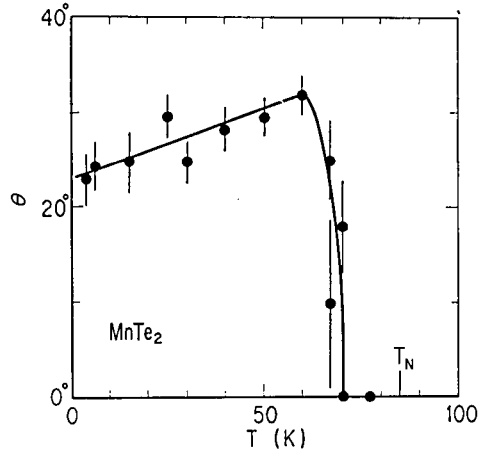
第 6.33 図  $\text{MnTe}_2$  中の  $^{125}\text{Te}$  の四極子分裂の温度変化。



第 6.34 図  $\text{MnTe}_2$  中の  $^{125}\text{Te}$  の内部磁場の温度変化。

kOe まで急激に減少する。この大きな変化は、内部パラメータの変化により、THF への上向きスピンの寄与と下向きスピンの寄与の大きさが変化したために生じたものと考えられる。

内部磁場の方向と電場勾配の主軸との角度は第 6.35 図のような変化をする。0K から 60K までは、温度が上昇すると、 $\theta$  は  $23^\circ$  から  $30^\circ$  までわずかに増加する。60K をすぎると急に減少しはじめ 70K では  $\theta=0^\circ$  となり、内部磁場は電場勾配の主軸方向を向く。



第 6.35 図  $^{125}\text{Te}$  の内部磁場の方向と電場勾配の主軸との角度  $\theta$  の温度変化。

## 第 6.3 節 考察

### 6.3.1 2 価の低スピン状態における Fe のアイソマーシフト

#### (1) 2 次ドップラーシフト

メスバウアースペクトルの中心位置のシフトは、アイソマーシフトと 2 次ドップラーシフトの二つから生ずる<sup>60)</sup>。アイソマーシフトは核の位置の電子密度に比例し、化学結合の性質に敏感な量である。一方、2 次ドップラーシフトは第 2 章でみたように原子の熱振動により生ずるシフトで、格子振動モデルとして Debye モデルをとると、つぎのように表わせる<sup>61)</sup>。

$$\delta_{\text{SOD}} = -\frac{9k_B\theta_D}{16Mc} \left\{ 1 + 8 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right\} \quad (\text{mm/sec}) \quad (6.2)$$

ここで、 $\theta_D$  は Debye 温度、 $k_B$  は Boltzmann 定数、 $M$  はメスバウアー核の質量、 $c$  は光速である。スペクトルの中心の温度変化は、主として 2 次ドップラシフトにより生ずる。したがって、われわれは、2 次ドップラーシフトを解析することによりメスバウアー原子の動的性質についての情

報を得ることができる。

(6.2) 式を用いると、表 6.2 の  $\text{FeS}_2$  のアイソマーシフト (センターシフト) の温度変化から、有効 Debye 温度 ( $\theta_e$ ) として  $(610 \pm 15)\text{K}$  が得られる。この値は比熱の測定<sup>6)</sup>から求められた Debye 温度と非常に良く一致している。一方、 $\text{NiS}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の  $\theta_e$  は  $(560 \pm 30)\text{K}$  と得られる。この値は  $\text{NiS}_2$  の  $\theta_D$  より 1.3 倍ぐらい大きい。表 6.2 に  $\theta_e$  および  $\theta_D$  の値がまとめてある。

$\text{NiS}_2$  と不純物 Fe の有効 Debye 温度の差は、原子の質量の差および Ni—Ni 間の力の定数  $\lambda_{\text{Ni-Ni}}$  と Fe—Ni 間の定数  $\lambda_{\text{Fe-Ni}}$  との差により生ずる。Ni の質量  $M_{\text{Ni}}$  と  $^{57}\text{Fe}$  の質量  $M_{\text{Fe}}$  の比は  $M_{\text{Ni}}/M_{\text{Fe}} = 1.03$  と非常に 1 に近い。したがって、Debye 温度の差はほとんど力の定数の違いにより生じたものであるといえる。 $^{57}\text{Fe}$  と Ni の質量の差を無視すると、 $\lambda_{\text{Fe-Ni}}$  は

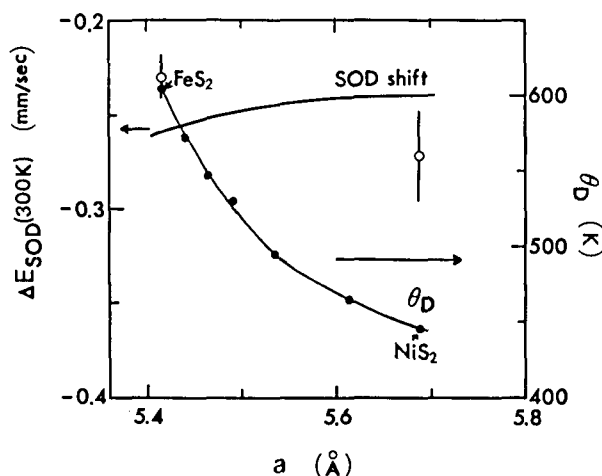
$$\lambda_{\text{Fe-Ni}} = \left(\frac{\theta_e}{\theta_D}\right)^2 \lambda_{\text{Ni-Ni}} \quad (6.3)$$

と書ける<sup>61)</sup>。上の  $\theta_e$ ,  $\theta_D$  を用いると

$$\lambda_{\text{Fe-Ni}} \approx 1.5 \lambda_{\text{Ni-Ni}}$$

となる。

パイライト型化合物中の Fe のメスバウアースペクトルの中心は、第 6.4 図からわかるように、 $\text{FeS}_2$  から  $\text{NiS}_2$  にゆくにつれて約  $0.127\text{mm/sec}$  増加する。この変化分の内、SOD シフトによるものは Debye 温度の変化から見積もることができる。Debye 温度は第 6.36 図に示すように、 $\text{FeS}_2$  の  $605\text{K}$  から  $\text{NiS}_2$  の  $445\text{K}$  まで格子定数が増加するにつれて減少する。図中には (6.2) 式から計算される SOD シフトの変化を実線で示した。 $\text{NiS}_2$  から  $\text{FeS}_2$  までの変化は  $\sim 0.02\text{mm/sec}$  である。白丸は SOD シフトの温度変化から求めた不純物 Fe の有効 Debye 温度  $\theta_e$  である。 $\theta_e$  の変化



第 6.36 図 3d 金属 2 硫化物の Debye の温度の格子定数依存性 (黒丸印) および Debye 温度から計算した 2 次ドップラーシフトの値 (太線)。白丸印はメスバウアー効果より得られた Fe の有効 Debye 温度である。

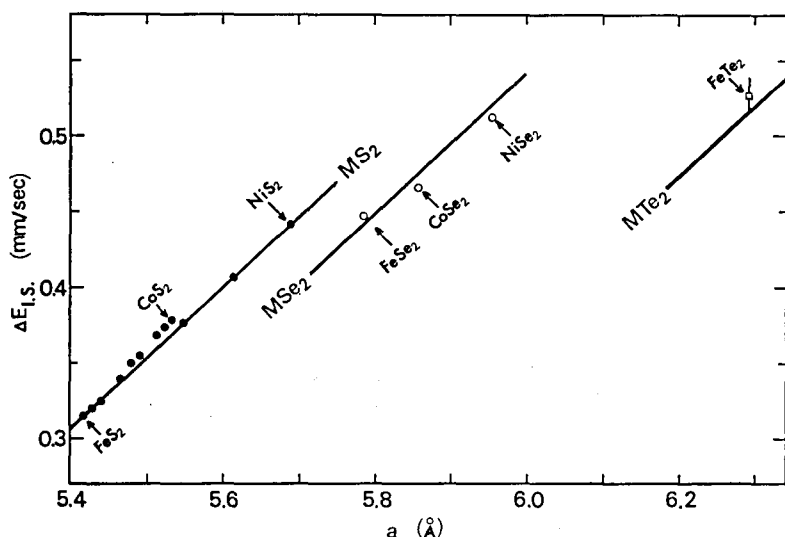
は母体の Debye 温度の変化よりも小さい。この結果、 $\text{FeS}_2$  から  $\text{NiS}_2$  までの実際の SOD シフトの変化は  $0.01\text{mm/sec}$  以下であると見積られる。したがって、 $\text{FeS}_2$  から  $\text{NiS}_2$  までのスペクトルの中心の増加は、主としてアイソマーシフトによる変化であるということがわかる。

## (2) 2価の鉄のアイソマーシフト

第 6.2 図に示したように、高スピン状態の 2 価の Fe のアイソマーシフトは、まわりの陰イオンの電気陰性度の増加とともに増加する。ところが低スピン状態の Fe のアイソマーシフトは電気陰性度がますと急激に減少するように見える。この差は低スピンと高スピンの電子状態の違いだけでは説明できない。

低スピン状態の Fe のアイソマーシフトは格子定数が増加すると増加する傾向がある。Temperley and Lefevre<sup>14)</sup> は、マーカサイト型化合物ではアイソマーシフトは結晶の単位体積の逆数に比例していると報告した。一方、Kjekshus and Rakke<sup>36)</sup> は、マーカサイト型構造の二元化合物中の Fe のアイソマーシフトは単位体積の大きさに比例し、また陰イオン原子の主量子数の違いにより二つのグループに分けられることを示した。しかし、二つのグループに分かれる原因については明らかではない。最近 McCann and Ward<sup>21)</sup> はパイライト型化合物で、単位体積とアイソマーシフトの関係を調べることを試みた。しかし、3d 金属セレン化合物での相関はよくない。

第 6.37 図に、筆者の測定したパイライト型化合物中の  $^{57}\text{Fe}$  のアイソマーシフトと格子定数との関係を示す。硫化物のアイソマーシフトは格子定数に良く比例している。この結果は、原子間距離が大きくなると陰イオンから金属原子への電子の移動が減少し、金属原子の位置の電子密度が減少することを示している。イオン性の強い高スピン状態にくらべ、低スピン状態の鉄では、この効果は非常に重要であると考えられる。S, Se, Te の陰イオンによる差は電気陰性度の違いによって生じているものと考えられる。低スピン状態の Fe のアイソマーシフトが、格子定数に比例する項



第 6.37 図 パイライト型化合物中の  $^{57}\text{Fe}$  のアイソマーシフトと格子定数の関係。

および陰イオンの電気陰性度に比例する項の二つによりあらわされると考えると、第6.37図のアイソマーシフトはつぎの式のように書ける。

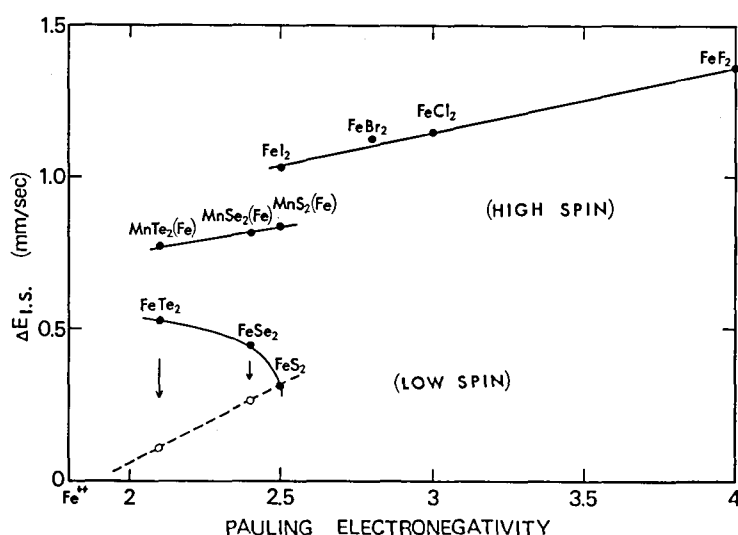
$$\Delta E_{i.s.} = 0.467a + 0.544\chi_p - 3.568 \text{ (mm/sec)} \quad (6.3)$$

ここで  $a$  は Å 単位ではかった格子定数、 $\chi_p$  は Pauling の電気陰性度<sup>62)</sup>である。図中の実線は、S, Se, Te の電気陰性度を用いたときの (6.3) 式をあらわす。この結果、低スピン状態の Fe のアイソマーシフトは主として原子間距離の効果および陰イオンの電気陰性度の効果の寄与により決められていることが結論できる。

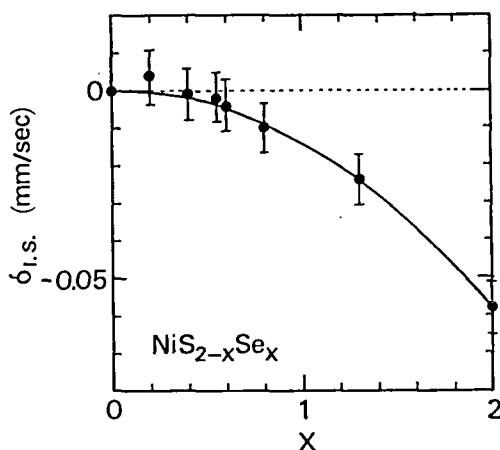
Fe と陰イオン間の距離が大きくなるとアイソマーシフトが増加するということは、2価の Fe のフッ化物でも観測されている<sup>35)</sup>。2価の Fe のフッ化物はイオン性が強く、共有結合性はほとんどないと考えられる。したがって、この増加は陰イオン波動関数と重なることにより生じた Fe の内殻軌道の歪効果 (overlap distortion effect)<sup>35)</sup>によると考えられている。これらの物質では、原子間距離のアイソマーシフトに与える効果は低スピン状態の Fe よりも小さいと考えられるので、アイソマーシフトは陰イオンの電気陰性度とともに増加するようになる。

パイライト型化合物中の Fe のアイソマーシフトから格子定数の効果を取り除いた変化を示すと、第6.38図の白丸印のようになる。低スピン状態の Fe のアイソマーシフトも陰イオンの電気陰性度とともに増加することがわかる。

電気陰性度の小さい陰イオンを大きいイオンと置き換えると、金属原子核の位置の電子密度は減少する。そのときのアイソマーシフトの変化は「ある化合物中の Fe のアイソマーシフトはそのまわりの陰イオンによる部分アイソマーシフトの和で与えられる」という部分アイソマーシフトモデル (Partial Isomer Shift Model)<sup>38)</sup>で説明されると考えられている。第6.39図に  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のアイソマーシフトの Se 濃度変化を示す。ここで (6.3) 式により、格子定数の変化によ



第6.38図 2価の Fe アイソマーシフトと陰イオンの電気陰性度との関係。



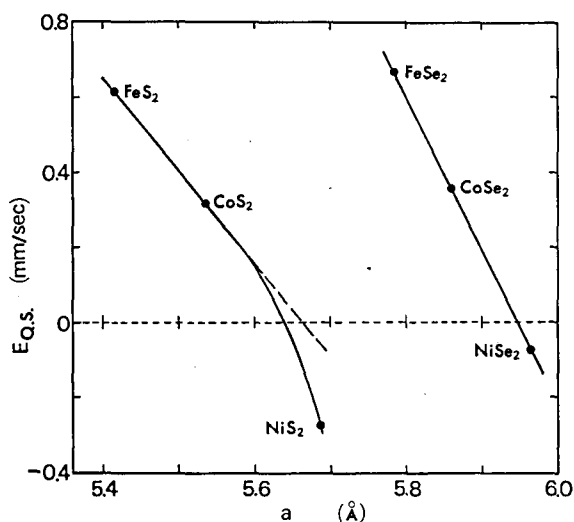
第 6.39 図  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のアイソマーシフトの Se 濃度依存性。((6.3) 式により格子定数の変化する効果を取り除いてある)。

る効果は取り除いてある。S を電気陰性度の小さい Se で置き換えてゆくと、 $^{57}\text{Fe}$  核の位置の電子密度は増加しアイソマーシフトは減少する。しかし、その減少の仕方は、単純な部分アイソマーシフトモデルから予想されるように Se 濃度に比例して減少するのではなくて、 $-0.015x^2$  と濃度  $x$  の二乗に近い減少の仕方をしているように見える。したがって、 $^{57}\text{Fe}$  のまわりの Se イオン数は単純に濃度に比例していないかまたはこの混晶系では単純な部分アイソマーシフトモデルは成立していない可能性がある。

### 6.3.2 パイライト型化合物中の $^{57}\text{Fe}$ の四極子分裂

核の位置の電場勾配は、不完全殻または結合の非対称性などによる電子分布の非対称性（電子項）およびまわりの原子またはイオンの配置の非対称性（格子項）によりつくられる<sup>60)</sup>。

Vaughan and Drickamer<sup>15)</sup>は  $\text{FeS}_2$  の四極子分裂が圧力を加えると大きくなることおよび圧力依存性は格子項の変化で説明できることを示した。パイライト型化合物中の  $^{57}\text{Fe}$  の四極子分裂は、格子定数を横軸にとると第 6.40 図のようになる。セレン化物では格子定数が大きくなると四極子分裂はほぼ直線的に減少する。しかし硫化物では、 $\text{NiS}_2$  の値は  $\text{FeS}_2$  と  $\text{CoS}_2$  の延長線からずれてく



第 6.40 図 パイライト型化合物中の  $^{57}\text{Fe}$  の四極子分裂と格子定数の関係。

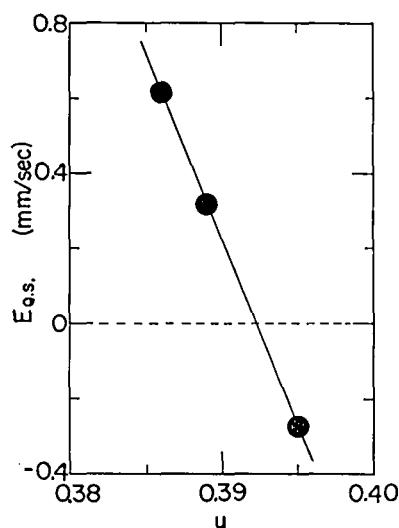
る。NiS<sub>2</sub> は Mott 転移により半導体となったもので、格子の内部パラメータに変化がある可能性がある。硫化物の内部パラメータ  $u$ <sup>63)</sup> と四極子分裂の大きさの関係をとりと第6.41図のようになる。硫化物の四極子分裂  $E_{Q.s.}$  は  $u$  パラメータを用いて、つぎのように書ける。

$$E_{Q.s.} = -98.67u + 38.700 \text{ (mm/sec)} \quad (6.4)$$

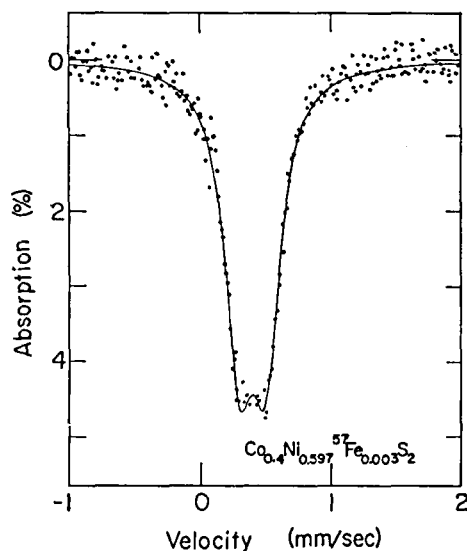
NiS<sub>2</sub> 中の Fe の四極子分裂の符号が負であり、格子定数に単純に比例しないのは  $u$  パラメータの効果によるものと解釈できる。つぎに温度変化をみてみると、NiS<sub>2</sub> 中の Fe の  $E_{Q.s.}$  は第6.13図に示したように、温度が上昇すると絶対値が増加し、4.2K から 300K の間では  $(0.05 \pm 0.02)$  mm/sec の変化がある。熱膨張の測定結果<sup>64)</sup>によると、NiS<sub>2</sub> の格子定数は 0K から 290K の間で約 0.2% 長くなる。パイライト型の硫化物では、 $u$  パラメータは格子定数の約 0.07 倍程度の大きさである<sup>63)</sup>。したがって、(6.4) 式

と格子定数の温度変化を用いると四極子分裂は 0K から 290K の間で  $\sim 0.08$  mm/sec 程度減少することが予想される。この値は、ほぼ観測されている変化に近い値である。パイライト型化合物中の Fe の四極子分裂の温度変化は格子による項で説明できることがわかる。

第6.41図から、硫化物中の Fe の四極子分裂は  $u \approx 0.392$  付近で零になると予想される。筆者はこの関係を調べるため、 $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.597}\text{Fe}_{0.003}\text{S}_2$  の試料をつくりメスbauer効果を測定した。室



第6.41図 Fe<sub>2</sub>S, CoS<sub>2</sub>, NiS<sub>2</sub> 中の <sup>57</sup>Fe の四極子分裂と結晶格子の内部パラメータ  $u$  との関係。



第6.42図  $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.597}\text{Fe}_{0.003}\text{S}_2$  の室温でのメスbauerスペクトル。

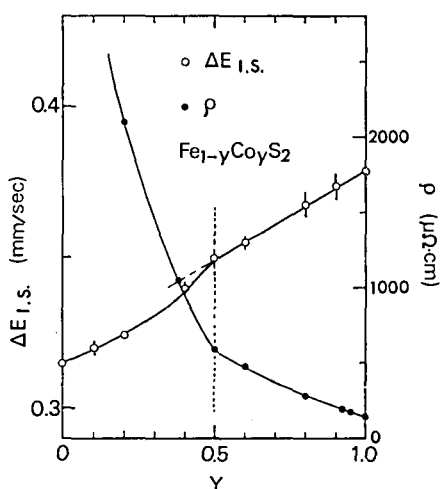
温のスペクトルを第6.42図に示す。観測された四極子分裂の大きさは  $(0.20 \pm 0.01) \text{ mm/sec}$  であった。この値は  $\text{CoS}_2$  および  $\text{NiS}_2$  いずれの絶対値よりも小さい値である。混晶中では  $u$  パラメータが分布しており Fe の格子点で  $u$  のパラメータの正確な値はわからないが、この結果はパイライト系で (6.4) 式の関係が成り立っているということを示しているように思われる。

以上の結果より、パイライト型化合物中の  $^{57}\text{Fe}$  の四極子分裂は、主として  $u$  パラメータによりあらわされる格子項により生じているということがわかる。

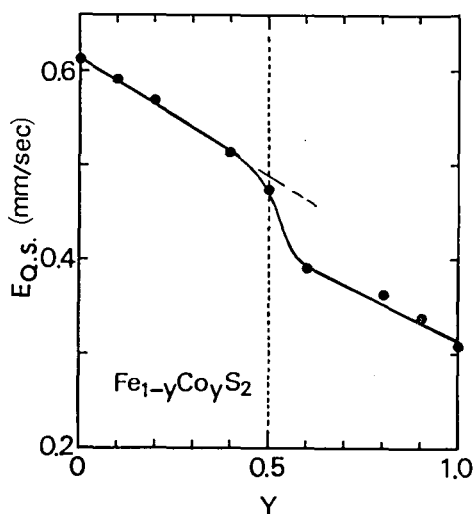
$\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の室温での四極子分裂の大きさは第6.7図のように、金属・非金属転移の生ずる  $x \sim 0.5$  付近で不連続な変化をする。この変化は、この系の内部パラメータ  $u$  が不連続な変化をしている可能性のあることを示している。四極子分裂の変化は、金属・非金属転移と何らかの関係を持っているものと考えられるが、まだその変化の生ずる原因については明らかではない。

### 6.3.3 $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{S}_2$ の電気抵抗とメスbauerパラメータ

$\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{S}_2$  系の電気伝導は  $\text{FeS}_2$  の半導体的伝導から  $\text{CoS}_2$  の金属的伝導へと連続的に移り変わってゆく<sup>3)</sup>。300K での電気抵抗の値は  $y$  の増加とともに減少する。第6.43図に示すように電気抵抗の減少の割合は  $y \geq 0.5$  の領域の方が  $y \leq 0.5$  の領域よりもずっと小さい。Fe のアイソマーシフトおよび四極子分裂の大きさもこの減少率の変化する付近で変化する。第6.43図からわかるように、電気抵抗の高い領域に比べ低い領域ではアイソマーシフトの値は少し大きくなる。この系では電流はほとんど  $3d-e_g$  電子により運ばれている。したがって金属的伝導を示す領域で  $e_g$  電子が非局在化してくると、Fe 原子の位置の  $d$  電子が増加しアイソマーシフトが大きくなると考えられる。第6.44図は四極子分裂の濃度変化を示す。Co 濃度  $y$  が増加してゆくと、四極子分裂の大きさは  $y \sim 0.5$  付近で急に減少する。これは Fe の格子点での  $u$  パラメータが変化したためか、または



第6.43図  $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{S}_2$  の室温における電気抵抗と Fe のアイソマーシフト。



第6.44図  $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{S}_2$  の四極子分裂の  $y$  依存性。



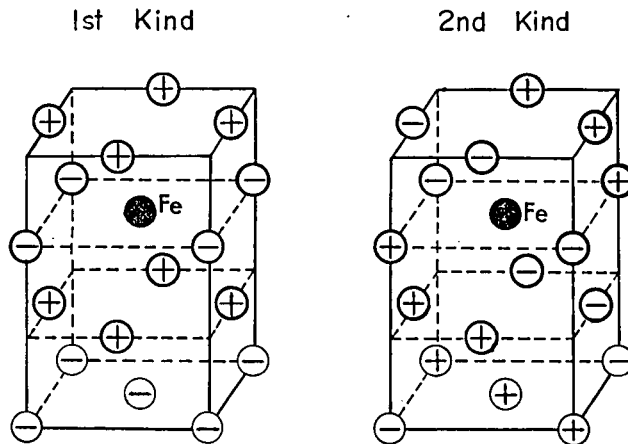
伝導電子によるまわりのイオンの遮蔽効果に変化したために生じたものであろうと考えられる。どちらの効果がきいているのかは明らかではない。

### 6.3.4 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ の磁気構造

#### (1) Supertransferred Hyperfine Field

$\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  中の Fe は  $S=0$  の低スピン状態にある。したがって、観測される内部磁場はとなりの Ni スピンによりつくられる supertransferred hyperfine field (STHF)<sup>65)</sup> である。STHF は分極した陰イオン軌道との重なりにより生じた s 電子軌道内の対電子やとなりの金属イオンから空の s 電子軌道に遷移した 3d 電子によりつくられる。その大きさや符号は金属電子および陰イオン電子の波動関数の重なりや混合の大きさによる。ところが STHF の方向はとなりの金属電子スピンの平行となる。したがって、STHF を解析することによりスピン構造に関する情報を得ることができる。

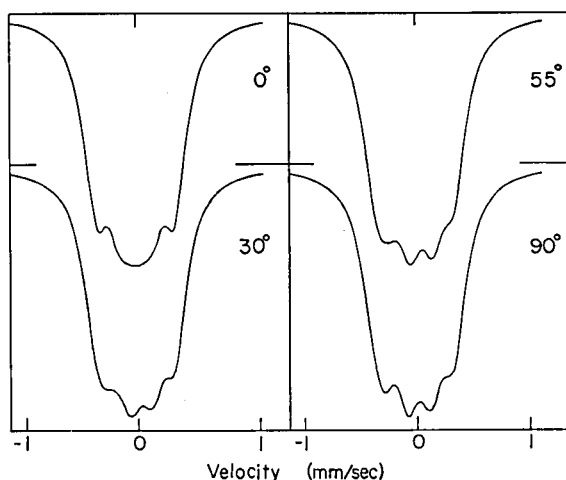
まず、 $\text{NiS}_2$  の磁気構造と STHF との関係について調べてみる。ここでは、最近接の金属電子スピン以外の効果は小さいと考え無視する。第 6.45 図に fcc の第 1 種および第 2 種構造のスピンの配置を示す。fcc の第 1 種構造の場合には、 $\text{NiS}_2$  中の Fe 原子のまわりには Fe を含む部分格子上のスピンの平行なスピンを持った Ni が 4 個、反平行なスピンを持った Ni が 8 個ある。Fe の位置の内部磁場は、これらのスピンによる寄与の重ね合わせによりつくられるので、Fe を含む部分格子に反平行な 4 個のスピンによりつくられることになる。一方、第 2 種構造の場合には平行および反平行スピンの寄与が打ち消し合い、Fe の位置には内部磁場は生じない。したがって、 $\text{NiS}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場には第 2 種構造に関する情報は含まれていない。内部磁場の大きさは第 1 種構造のスピンの大きさに比例し、角度  $\theta$  は Ni スピンの方向と電場勾配の主軸との角度をあらわすことになる。



第 6.45 図 fcc の第 1 種および第 2 種構造のスピン配置。

#### (2) $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$

$\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  中の  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー効果の結果によれば、内部磁場の方向と電場勾配の主軸との



第 6.46 図 collinear な磁気構造の場合のメスバウアー  
スペクトル。Ni スピンを [100] 成分と [010]  
成分が等しくなるように (110) 面で回転させ  
た場合のスペクトルで図中の角度は [001] と  
スピン軸との間の角度を示す。

なす角は一種類である。パイライト型構造では金属イオンの位置の電場勾配の主軸は単位胞中の 4 つの体心方向のどれかに平行である<sup>63)</sup>。したがって、もし  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の磁気構造が collinear 構造であるならば、一般には  $\theta$  は 4 種類になるはずである。collinear 構造の場合のメスバウアースペクトルの例を第 6.46 図に示す。これは Ni スピンを、[100] 成分と [010] 成分が等しくなるように (110) 面内で回転させた場合のスペクトルである。図中の角度は結晶軸 [001] とスピン軸との間の角度を示す。スペクトルの計算に用いたパラメータの値は内部磁場  $H=18\text{kOe}$ 、四極子分裂  $e^2qQ/2=-0.23\text{mm/sec}$ 、線幅  $W=0.26\text{mm/sec}$  である。このスペクトルは観測されているスペクトルと異なり比較的対称性のよいスペクトルである。4 種類の  $\theta$  の値が等しくなるのは、この図の角度  $0^\circ$  の場合である。スピンは結晶軸のどれか一つに平行になっていて、第 6.10 図の  $\theta=55^\circ$  の場合のスペクトルと一致する。したがって  $^{57}\text{Fe}$  のメスバウアー効果の結果から、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の fcc の第 1 種構造は non-collinear 構造であるということが結論できる。同様の結果が  $^{61}\text{Ni}$  のメスバウアー効果からも確かめられている<sup>22-25)</sup>。

non-collinear な第 1 種構造の Ni スピン成分はつぎのようにかける<sup>28)</sup>。

$$\left. \begin{aligned} \mu_{1x} &= +\mu_{2x} = -\mu_{3x} = -\mu_{4x} \\ \mu_{1y} &= -\mu_{2y} = +\mu_{3y} = -\mu_{4y} \\ \mu_{1z} &= -\mu_{2z} = -\mu_{3z} = +\mu_{4z} \end{aligned} \right\} \quad (6.5)$$

ここで  $\mu_i = \vec{x} \cdot \mu_{ix} + \vec{y} \cdot \mu_{iy} + \vec{z} \cdot \mu_{iz}$  は  $i$  番目の格子点にある Ni 原子の単位磁気モーメントであり、添字の 1, 2, 3, 4 は電場勾配の主軸がそれぞれ  $[111]$ ,  $[\bar{1}11]$ ,  $[1\bar{1}1]$ ,  $[11\bar{1}]$  の方向にあることを示す。 $\vec{x}$ ,  $\vec{y}$ ,  $\vec{z}$  は結晶軸 [100], [010], [001] 方向の単位ベクトルである。電場勾配の主軸

と Ni スピンとの角度  $\theta$  は

$$\left. \begin{aligned} \cos \theta &= (\mu_{1x} + \mu_{1y} + \mu_{1z}) / \sqrt{3} \\ \mu_{1x}^2 + \mu_{1y}^2 + \mu_{1z}^2 &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (6.6)$$

で与えられる。第1種構造に寄与する Ni スピン成分の  $\theta$  の値は、4.2K で  $20 \sim 30^\circ$  である (第6.19図)。 $\theta$  は金属・半導体相の境界近傍で少し大きくなっている。NiS<sub>2</sub> の  $\theta$  は 30K で急に変化し、第1種と第2種構造の重なった 30K 以下の領域では  $(21 \pm 6)^\circ$  それ以上では  $(12 \pm 4)^\circ$  である (第6.15図)。NiS<sub>2</sub> と同じ半導体相であるが金属相の境界に近い NiS<sub>1.6</sub>Se<sub>0.4</sub> では、温度が上昇すると  $\theta$  は第6.17図のように減少し、Ni スピンは電場勾配の主軸方向に回転してゆく。Czjzek et al.<sup>23)</sup> は同様の試料で <sup>61</sup>Ni のメスバウアー効果を測定し、有効四極子分裂の温度変化から Ni スピンの方向が温度変化しているらしいということを推論している。しかし  $\theta$  の大きさや回転の方向などについては <sup>61</sup>Ni のメスバウアー効果からは求めることはできない。(6.5) 式の  $\mu_{1x}$ ,  $\mu_{1y}$ ,  $\mu_{1z}$  それぞれの成分の大きさはこの実験からだけでは決めることはできない。

NiS<sub>1.6</sub>Se<sub>0.4</sub> 中の <sup>57</sup>Fe の内部磁場は 4.2K から 50K 近くまで、ほとんど温度変化しない (第6.16図)。ところが、Czjzek et al.<sup>23)</sup> の結果によると <sup>61</sup>Ni の内部磁場は 1.3K から 55K まで直線的に温度上昇とともに減少している。Ni スピンの方向が温度変化していることを考えると、これらの結果は Fe および Ni の超微細相互作用に異方性があることを示していると思われる。Fe と Ni の温度変化の違いは異方性の符号の違いにより説明されるであろうと考えられる。NiS<sub>2</sub> 中の Fe の内部磁場の温度変化は、第6.14図のように、第2種構造のあらわれる 30K 以下とそれ以上で不連続な変化は生じない。しかし、 $\theta$  は不連続に変化しており、第1種構造に寄与している Ni スピンの大きさに全く不連続な変化がないとは結論できない。

### (3) NiS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> の磁気モーメントの消失

(1)で説明したように、NiS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> 中の <sup>57</sup>Fe の内部磁場はまわりの Ni のスピンの大きさに比例しているはずである。第6.18図は 4.2K における内部磁場の Se 濃度変化であるが、図中の白丸印は中性子回折実験<sup>40,44)</sup>から決められた Ni のモーメントの大きさである。この結果から <sup>57</sup>Fe の内部磁場は Ni の磁気モーメント (第1種構造の成分) にほぼ比例していることがわかる。

Ni の磁気モーメントは Se 濃度の増加とともに減少する。金属・半導体相の境界でも不連続な変化は見られない。磁気モーメントが消えてゆく場合、その消え方にはつぎの二種類が考えられる。一つは局所的な環境効果により不均一な消え方をする場合、もう一つは、バンド的效果ですべての Ni モーメントが一様に消えてゆく場合である。Krill et al.<sup>25)</sup> は金属相の試料の磁気的性質を強い局所的環境効果モデルにより説明している。

そこで、局所的な環境効果が強い場合に、メスバウースペクトルがどのようなかを見てみる。もし Ni のまわりの 6 個の S 原子のうち 1 個以上が Se で置き換えられたならば、その Ni はモーメントを失うと仮定する。すると NiS<sub>1.4</sub>Se<sub>0.6</sub> の試料中では Ni 原子の半分以上が磁気モーメントを失うことになる。この場合には、反強磁性の二つの部分格子上の、磁気モーメントを持つ Ni の数に分布が生ずる。したがって、<sup>57</sup>Fe の内部磁場の値は 1 種類ではなくなる。<sup>57</sup>Fe のまわりの 12 個

のNi原子のうち、6個が磁気モーメントを失い、6個がNiS<sub>2</sub>と同じモーメントを持っている場合、<sup>57</sup>Feの内部磁場は第6.47図の棒線で示すようになる。図中の3本の破線はFeのまわりに磁気モーメントを持つNiが5個きた場合の内部磁場を示す。実際の試料中ではFeのまわりの磁気モーメントを持つNi原子の数には分布があるので、4.2Kの内部磁場は0から30kOe位までにわたる広い分布を持つようになる。

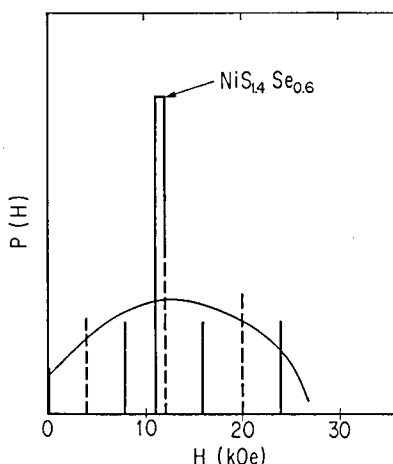
実際の観測スペクトルは、一種類の内部磁場 ( $11.4 \pm 0.3$ )kOe でよく説明できる。Krill et al.<sup>25)</sup>が用いた局所的環境効果モデルでは説明できない。したがって、NiS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub>系では局所的環境効果は弱くて、Niの磁気モーメントはすべての格子点でほぼ一様にSe濃度の増加とともに減少し、反強磁性の消える  $x \sim 1.0$  で消えてゆくということが結論できる。

### 6.3.5 Fe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>S<sub>2</sub> の微視的性質

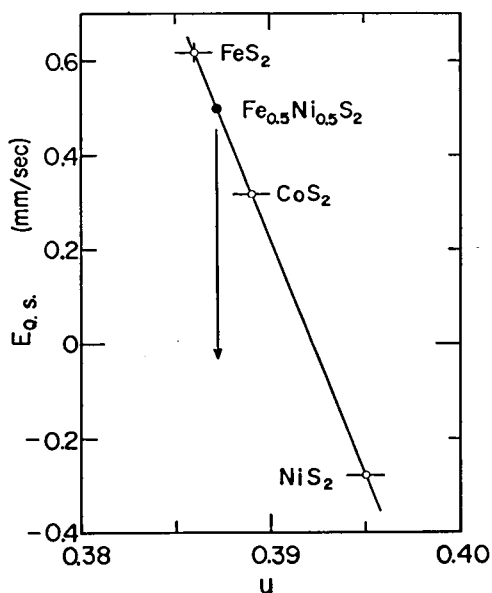
#### (1) Fe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>S<sub>2</sub> 中のFeの状態

6.3.3節で見たように、パイライト型化合物中のFeの四極子分裂の大きさは、結晶格子の内部パラメータ  $u$  とともに直線的に変化する。Fe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>S<sub>2</sub> のメスバウアースペクトルは四極子分裂の大きさに分布があることを示しているが、四極子分裂の大きさの平均値をこの直線上にプロットすると第6.48図のようになる。四極子分裂の大きさの分布は、試料中の  $u$  パラメータに分布があることを示している。 $u$  パラメータの分布はFeおよびNi原子の不均一な分布により生じていると考えられる。第6.48図から、Feの格子点での  $u$  パラメータの平均値は0.387と見積もることができる。この試料の格子定数は5.547Åであり、CoS<sub>2</sub>の値に非常に近い。ところが、Feの格子点

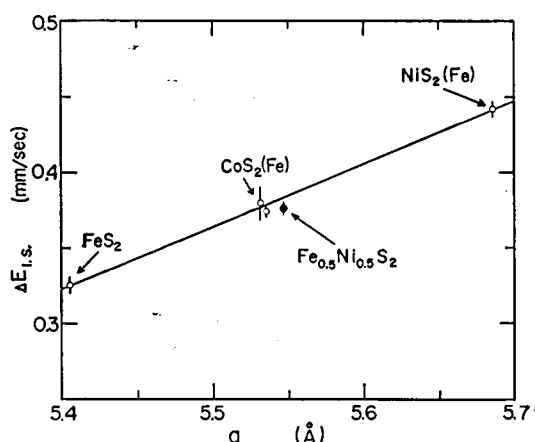
での  $u$  パラメータはCoS<sub>2</sub>とFeS<sub>2</sub>の中間の値である。この結果は、Feの近傍にはFeが多くており、試料中のFeおよびNi原子の分布が一様でないことを示していると考えられる。すなわち、FeおよびNi原子はお互いにクラスターをつくりやすい傾向があり、その結果  $u$  パラメータ



第6.47図 局所的環境効果による内部磁場の分布。白柱はNiS<sub>1.4</sub>Se<sub>0.6</sub>中の<sup>57</sup>Feの内部磁場を示す(棒線および破線の説明は本文中にある)。



第6.48図 FeS<sub>2</sub>, CoS<sub>2</sub>, NiS<sub>2</sub>中のFeの四極子分裂と  $u$  パラメータの関係および Fe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>S<sub>2</sub>の四極子分裂の大きさ。



第 6.49 図  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{NiS}_2$  中の Fe のアイソマーシフトと  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  のアイソマーシフト。

は非常に広く分布するようになっていると考えられる。

第 6.49 図に  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{NiS}_2$  および  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のアイソマーシフトと格子定数の関係を示す。 $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  は格子定数, アイソマーシフトともに  $\text{CoS}_2$  に近い値を持っている。Fe は  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{NiS}_2$  中と同じく低スピン状態にあり,  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  中の 3d-e<sub>g</sub> 電子はほとんど Ni 原子上にあるといえる。75K 以上の帯磁率の温度変化から求めた Ni 原子あたりの有効磁気モーメントは  $2.62\mu_B$  である<sup>45)</sup>。この値は, 高温の帯磁率から求めた  $\text{NiS}_2$  中の Ni 原子あたりの有効磁気モーメント  $2.48\mu_B$ <sup>46)</sup> に近い値である。したがって,  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  中の Ni 原子は,  $\text{NiS}_2$  中とほとんど同じ電子状態にあるということがわかる。

## (2) $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$ 中の $^{57}\text{Fe}$ の内部磁場

$\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  中の Fe のメスバウアースペクトルは約 100K 以下で磁気分裂のために広がる。この広がり,  $^{57}\text{Fe}$  のまわりの Ni スピンにより生じた STHF によるものである。内部磁場の大きさは  $(6 \pm 2)\text{kOe}$  で  $\text{NiS}_2$  中の値の 1/3 の大きさである。試料中の Ni 濃度および Fe のまわりには Fe が集まりやすいことなどを考えると, Fe の位置に 6kOe の内部磁場が生ずるためには, Ni は低温で  $\text{NiS}_2$  中とほぼ等しい  $\sim 1\mu_B$  のモーメントを持っていなければならない。

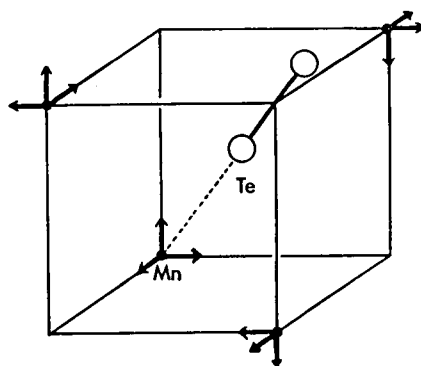
$\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  の帯磁率の温度変化<sup>47)</sup>は 100K 以下でも, 強磁性または反強磁性の磁気秩序は存在していないことを示している。しかし,  $^{57}\text{Fe}$  の位置には 100K 以下で内部磁場があらわれている。メスバウアースペクトルに磁気的分裂が生ずるのは, 核の Larmor 周波数よりも内部磁場のゆらぎの周波数が小さい場合である<sup>57)</sup>。内部磁場  $\sim 10\text{kOe}$  の場合の  $^{57}\text{Fe}$  核の Larmor 周波数は  $\sim 10^7 \text{ rad/sec}$  となる。したがって, メスバウアー効果の結果は,  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  中の Ni スピンは磁気秩序を持っているかまたは常磁性状態にあるとしてもそのゆらぎの周波数は  $\sim 10^7 \text{ rad/sec}$  以下になっていることを意味している。

帯磁率の温度変化は Ni スピンの長距離の磁気秩序はないということを示しているので, 100K

以下での Ni スピンの状態としてはつぎのようなものが考えられる。一つは「Ni 原子はクラスターをつくっていて、Ni スピンはその中で反強磁性秩序をつくっている。各クラスターの磁気モーメントの向きはランダムである。」という場合であり、もう一つは「Ni スピンは常磁性であるが、ゆらぎが遅くなっていて磁気秩序を持つ直前の状態にある。」というものである。Ni スピンがどちらの状態にあるのかはメスバウアー効果からは決められない。

### 6.3.6 MnTe<sub>2</sub> の磁気構造

<sup>125</sup>Te の内部磁場はまわりの Mn スピンからきた transferred hyperfine field である。第 6.50 図に単位胞の 1/8 の大きさをとり、Te と最近接の Mn との位置関係を示す。fcc 第 1 種構造の Mn スピンの向きを矢印で示してある。Te が図の体心の位置にきたとき（このとき結晶の内部パラメータの大きさは 0.25 となる）、Te は 4 種類の Mn から等距離になる。したがって、4 つの Mn スピンの寄与は打ち消し合い内部磁場は生じない。ところが実際の Te は  $u =$



第 6.50 図 単位胞の 1/8 中の Mn と Te の位置および fcc 第 1 種構造の Mn スピンの向き。

0.386<sup>47)</sup> の位置にあり、Mn のうち 1 個だけは他の 3 個より Te との距離が離れている。内部磁場はこの距離の差によってつくられている。したがって、 $u$  が小さくなり 0.25 に近づくと <sup>125</sup>Te の内部磁場は減少すると考えられる。

<sup>125</sup>Te 核の位置の電場勾配は Pasternak and Spijkervet<sup>26)</sup> によれば、Te<sup>1-</sup> が球対称分布の 5p<sup>6</sup> より 1 個 p 電子が欠けた 5s<sup>2</sup>5p<sup>5</sup> の状態にあることにより生じていると考えられている。Te<sup>2-</sup> の分子結合は分子軸方向にあり、p 空孔は  $\sigma$  結合の方向にある。この結果、電場勾配の主軸はほぼ [111] または  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}1\bar{1}]$  の Te—Te 分子の結合の方向にある。 $u$  が小さくなり、Te—Te 間の距離が大きくなると p 空孔が大きくなり、電場勾配は大きくなると予想される。

<sup>125</sup>Te の内部磁場の方向と電場勾配の主軸との角度  $\theta$  は 1 種類しかなく、NiS<sub>2</sub> の場合と同様に、この結果からスピン構造が non-collinear であることが結論される。この  $\theta$  は第 6.35 図のような温度変化をする。4.2K から 60K までは温度上昇とともに 23° から 30° まで少し増加する。60K を越えると急激に減少しはじめ約 70K では  $\theta = 0^\circ$  となり、Mn スピンは電場勾配の主軸方向を向く。60K では内部磁場および四極子分裂の大きさがとびを示す。また格子定数は温度を上げてゆくと 60K で 10<sup>-5</sup>Å 程度の異常な増加を示す<sup>66)</sup>。これらの変化は内部パラメータ  $u$  の変化によるものと考えられるが、高温側で四極子分裂の絶対値が大きくなることおよび内部磁場が減少するということから、 $u$  の値は高温側で減少している可能性が強い。 $\theta$  の温度変化は何により生ずるのか、また  $u$  の変化が  $\theta$  を変化させる機構とどう結びついているのかなどについてはまだ明らかではない。

## 第 6.4 節 結論

パイライト型化合物中の  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{125}\text{Te}$  のメスbauer効果により得られた主な結果をまとめるとつぎのようになる。

パイライト型化合物中の 2 価の低スピン状態にある Fe のアイソマーシフトは、原子間距離および陰イオンの電気陰性度の効果で説明でき、両者の寄与は同じ程度の大きさである。四極子分裂はまわりのイオン配置に依存し、格子の内部パラメータにはほぼ比例する。

$\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{S}_2$  のアイソマーシフトおよび四極子分裂は、電気伝導の性質が変化する  $y \sim 0.5$  近傍で変化する。

$\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  は金属相、半導体相ともに non-collinear な fcc 第 1 種の磁気構造を持っている。Ni スピンと電場勾配の主軸とのなす角  $\theta$  は 4.2K で  $20^\circ \sim 30^\circ$  である。 $\text{NiS}_2$  の  $\theta$  は、温度が上昇すると 30K で急に減少し約  $12^\circ$  になる。 $\text{NiS}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$  の  $\theta$  は温度上昇とともに減少してゆく。 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  中の Ni のモーメントは、Se 濃度  $x$  の増加とともに減少し  $x \sim 1$  で消える。金属および半導体の境界相でも不連続な変化は見られない。モーメントは局所的な環境効果により消失するのではなく、すべての Ni モーメントがほぼ一様に減少してゆく。

$\text{CoS}_2$  と同じ d 電子数を持つ  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  は、格子定数はほぼ  $\text{CoS}_2$  と同じであるが内部パラメータは広い分布を持っており、Fe の格子点での平均内部パラメータは  $\text{FeS}_2$  と  $\text{CoS}_2$  の中間の値である。長距離の磁気秩序は存在していないと考えられるが、 $^{57}\text{Fe}$  の位置には約 6kOe の内部磁場が観測された。

$\text{CoSe}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスbauerスペクトルには、90K 以下でも磁気的分裂は観測されない。低温まで磁気秩序はないことが明らかとなった。

$\text{MnTe}_2$  の磁気構造は non-collinear 第 1 種構造である。Mn スピンと電場勾配の主軸との角度は 60K 以下で  $\sim 30^\circ$  であり、60K を越えると急に減少し約 70K で  $0^\circ$  となる。60K では内部磁場および四極子分裂の大きさが変化していることから、格子の内部パラメータが変化していると考えられる。

## 参 考 文 献

- 1) H. S. Jarrett, W. H. Cloud, R. J. Bouchard, S. R. Butler, C. G. Frederick and J. L. Gillson: Phys. Rev. Letters 26 (1968) 617.
- 2) T. A. Bither, R. J. Bouchard, W. H. Cloud, P. C. Donohue and W. J. Siemons: Inorg. Chem. 7 (1968) 2208.
- 3) S. Ogawa, S. Waki and T. Teranishi: Int. J. Magn. 5 (1974) 349.
- 4) A. Ohsawa, H. Yamamoto and H. Watanabe: J. Phys. Soc. Japan 37 (1974) 568.

- 5) E. K. Li, K. H. Johnson, D. E. Eastman and J. L. Freeouf: *Phys. Rev. Letters* **32** (1974) 470.
- 6) S. Ogawa: *J. Phys. Soc. Japan* **41** (1976) 462.
- 7) R. J. Bouchard, J. L. Gillson and H. S. Jarrett: *Mater. Res. Bull.* **8** (1973) 489.
- 8) H. S. Jarrett, R. J. Bouchard, J. L. Gillson, G. A. Jones, S. M. Marcus and J. F. Weather: *Mater. Res. Bull.* **8** (1973) 877.
- 9) J. A. Wilson and G. D. Pitt: *Phil. Mag.* **23** (1971) 1297.
- 10) N. Mori, T. Mitsui and S. Yomo: *Solid State Commun.* **13** (1973) 1083.
- 11) 小川信二: *物性* **14** (1973) 155.
- 12) 小川信二: *日本物理学会誌* **29** (1974) 688.
- 13) 小川信二: *固体物理* **12** (1977) 657.
- 14) A. A. Temperley and H. W. Lefevre: *J. Phys. Chem. Solids* **27** (1966) 85.
- 15) R. W. Vaughan and H. G. Drickamer: *J. chem. Phys.* **47** (1967) 468.
- 16) V. K. Garg, Y. S. Liu and S. P. Puri: *J. appl. Phys.* **45** (1974) 70.
- 17) P. A. Montano and M. S. Seehra: *Solid State Commun.* **20** (1976) 897.
- 18) P. K. Gallagher, J. B. MacChesney and R. C. Sherwood: *J. chem. Phys.* **50** (1969) 4417.
- 19) F. W. D. Woodhams, P. S. White and O. Knop: *J. Solid State Chem.* **5** (1972) 334.
- 20) G. Wortmann, N. S. Ovanesyan, V. A. Trukhanov and N. I. Bezmen: *Soviet Phys. JETP* **42** (1976) 1064.
- 21) V. H. MacCann and J. B. Ward: *J. Phys. Chem. Solids* **38** (1977) 991.
- 22) G. Czjzek, J. Fink, H. Schmidt, G. Krill, F. Gautier, M. F. Lapierre and C. Robert: *J. Physique Coll.* **35** (1974) C 6-621.
- 23) G. Czjzek, J. Fink, H. Schmidt, G. Krill, M. F. Lapierre, P. Panissod, F. Gautier and C. Robert: *J. Mag. Mag. Mater.* **3** (1976) 58.
- 24) G. Krill, M. F. Lapierre, F. Gautier, C. Robert, G. Czjzek, J. Fink and H. Schmidt: *J. Phys. C Solid State Phys.* **9** (1976) 761.
- 25) G. Krill, P. Panissod, M. F. Lapierre, F. Gautier, C. Robert, G. Czjzek, J. Fink, H. Schmidt and R. Kuentzler: *J. Physique Coll.* **37** (1976) C 4-23.
- 26) M. Pasternak and A. L. Spijkervet: *Phys. Rev.* **181** (1969) 574.
- 27) M. Pasternak: *Phys. Rev.* **184** (1969) 523.
- 28) J. M. Hastings, L. M. Corliss, M. Blume and M. Pasternak: *Phys. Rev. B* **1** (1970) 3209.
- 29) Y. Nishihara and S. Ogawa: *Int. Conf. Appl. Möss. Effect*, Kyoto, 1978, We-2-E.
- 30) Y. Nishihara, S. Ogawa and S. Waki: *J. Phys. Soc. Japan* **39** (1975) 63.



- 31) Y. Nishihara, S. Ogawa and S. Waki: J. Phys. C, Solid State Phys. **11** (1978) 1935.
- 32) Y. Nishihara, S. Ogawa, K. Adachi and M. Tohda: J. Phys. Soc. Japan **42** (1977) 1180.
- 33) S. Ogawa and Y. Nishihara: J. Phys. Soc. Japan **42** (1977) 343.
- 34) Y. Nishihara and S. Ogawa: *Int. Conf. Appl. Möss. Effect*, Kyoto, 1978, Th-32-D.
- 35) G. A. Sawatzky and F. van der Woude: J. Physique Coll. **35** (1974) C 6-47.
- 36) A. Kjekshus and T. Rakke: Acta Chem. Scand. **28 A** (1974) 1001.
- 37)  $\text{MnX}_2(\text{Fe})$ : ( $\text{X}=\text{S}$ , Se and Te),  
C. B. Bargerion, M. Avinor and H. G. Drickamer: Inorg. Chem. **10** (1971) 1338.  
 $\text{FeX}_2$ : ( $\text{X}=\text{F}$ , Cl, Br and I),  
A. M. Babeshkin, Yu. D. Perfilov, V. A. Lebedev, E. V. Lomikin, L. A. Kulikov, R. A. Lebedev and A. N. Nesmeianov: *Proc. Conf. Appl. Mössbauer Effect, Tihany*, 1969 (Hungarian Academy of Sciences, Budapest, 1971) p. 697,  
K. Burger, L. Korecz and A. Vértes: *ibid*, p. 721.
- 38) P. Gülich: *Topics in appl. Phys.* ed. U. Gonser (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1975) vol. 5, p. 53.
- 39) C. T. Ballhausen and H. B. Gray: *Molecular Orbital Theory* (W. A. Benjamin, New York, 1965).
- 40) J. M. Hastings and L. M. Corliss: IBM J. Res. Developm. **14** (1970) 227.
- 41) T. Miyadai, K. Takizawa, H. Nagata, H. Ito, S. Miyahara and K. Hirakawa: J. Phys. Soc. Japan **38** (1975) 115.
- 42) E. F. Bertaut: *Magnetism* ed. G. T. Rado and H. Suhl (Academic Press, New York and London, 1963) vol. 3, p. 149.
- 43) F. Gautier, G. Krill, M. F. Lapiere, P. Panissod, C. Robert, G. Czjzek, J. Fink and H. Schmidt: Phys. Letters **53 A** (1975) 31.
- 44) P. Plumier and G. Krill: J. Physique Letters **36** (1975) L-249.
- 45) K. Adachi, T. Ueno, M. Tohda and H. Sawamoto: J. Phys. Soc. Japan **41** (1976) 1069.
- 46) K. Adachi, K. Sato and M. Takeda: J. Phys. Soc. Japan **26** (1969) 631.
- 47) J. M. Hastings, N. Elliot and L. M. Corliss: Phys. Rev. **115** (1959) 13.
- 48) A. Sawaoka and S. Miyahara: J. Phys. Soc. Japan **20** (1965) 2087.
- 49) M. S. Lin and H. Hacker, Jr.: Solid State Commun. **6** (1968) 687.
- 50) O. Okada and T. Miyadai: J. Phys. Soc. Japan **43** (1977) 343.
- 51) E. F. Westrum, Jr. and F. Grønvald: J. chem. Phys. **52** (1970) 3820.

- 52) A. Yoshimori and S. Inagaki: *Magnetism Letters* **3** (1977) 69.
- 53) A. Yoshimori and S. Inagaki: *J. Phys. Soc. Japan* **44** (1978) 101.
- 54) R. J. Bouchard: *Mater. Res. Bull.* **3** (1968) 563.
- 55) T. A. Bither: private communication.
- 56) S. Miyahara and T. Teranishi: *J. appl. Phys.* **39** (1968) 896.
- 57) H. H. Wickman, M. P. Klein and D. A. Shirley: *Phys. Rev.* **152** (1966) 345.
- 58) F. van der Woude and A. J. Dekker: *Phys. Status solidi* **9** (1965) 775.
- 59) P. Panissod, G. Krill, M. Lahrichi and M. F. Lapierre: *Phys. Letters* **59 A** (1976) 221.
- 60) G. K. Wertheim: *Mössbauer Effect, Principles and Applications* (Academic Press, New York and London, 1964).
- 61) C. Janot and H. Gilbert: *Phil. Mag.* **27** (1973) 545.
- 62) L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell Univ. Press, New York, 1960).
- 63) R. W. G. Wyckoff: *Crystal Structure* (John Wiley and Sons, New York, London and Sydney, 1963) vol. 1, p. 346.
- 64) N. Kasai and S. Ogawa: *J. Phys. Soc. Japan* **40** (1976) 1789.
- 65) N. L. Huang, R. Orbach, E. Šimaněk, J. Owen and D. R. Taylor: *Phys. Rev.* **156** (1967) 383.  
J. Owen and D. R. Taylor: *J. appl. Phys.* **39** (1968) 791.
- 66) N. Kasai: private communication.

## 第7章 非晶質 GdCo 系スパッタ膜

### 第7.1節 序

スパッタ法によりつくられた非晶質 GdCo および GdFe 薄膜は垂直磁気異方性を持ち、新しい磁気バブルドメイン用材料<sup>1)</sup>および熱磁気記録材料<sup>2)</sup>として有望であることが1973年に Chaudhari et al. により発表された。それ以後、希土類と 3d 遷移金属の非晶質薄膜は、磁気バブル材料の開発<sup>3,4)</sup>および熱磁気記録材料の開発<sup>5)</sup>という面から活発に研究されてきた。

これらの研究の最も重要な問題の一つは、非晶質薄膜の垂直磁気異方性がどのような原因でつくられ、またどのように制御できるかという問題であった。Gambino et al.<sup>6)</sup>は GdCo 膜の磁気異方性の原因として種々の可能と考えられるモデルをあげ、そのうちスパッタ時につくられる原子配列の短距離秩序の可能性が最も大きいことを指摘した。その後、Heiman et al.<sup>7)</sup>は、原子ビームの入射方向と異方性の関係を考察し、非晶質膜の一軸異方性には局所的構造の異方性が最も大きくいっていると結論した。また、この結果を支持する報告<sup>8)</sup>もなされている。一方、非晶質膜中に形状異方性を持った空孔ができるという計算機実験<sup>9)</sup>や空孔の量と磁気異方性の大きさに密接な関係があるという実験結果<sup>10)</sup>などが出され、磁気異方性が空孔の形状により生じている可能性も議論されている。また、FMR による磁気異方性の研究<sup>11,12)</sup>、再スパッタ効果と異方性との関係についての研究<sup>13)</sup>、イオン照射実験の研究<sup>14,15)</sup>などにより、GdCo スパッタ膜の垂直磁気異方性は、原子配列（原子対）により生じている可能性が強いことが多くの人達により報告されている。しかし、原子対分布に異方性の生ずる原因については全く解明されないままである。GdFe の非晶質膜では主として基板との間につくられる歪が垂直磁気異方性に大きな寄与をしていることが、Zwingman et al.<sup>16)</sup>および Katayama et al.<sup>17)</sup>により示されている。

これらの非晶質膜を磁気バブル材料として利用するためには、第3番目、第4番目の元素を入れ磁気異方性の大きさ、磁化の大きさおよび Curie 温度等が必要な値や温度変化を持つように制御してやらなければならない<sup>3,4)</sup>。そこで、GdCoMo<sup>18-23)</sup>、GdCoNi<sup>24)</sup>、GdCoCr<sup>25)</sup>、GdCoCu<sup>26)</sup>および GdCoAu<sup>27)</sup>などの3元合金系の特性が調べられた。その結果、磁化とその温度変化は、3d 遷移金属と希土類元素の磁気モーメントが反強磁性的に結合した2つの部分網目モデル (two subnetwork model) で良く説明できることが明らかにされた<sup>22,24)</sup>。これらの結果を用い、GdCoMo 膜では必要な特性を得る材料設計の試みがなされている<sup>23)</sup>。しかし、磁気異方性については、その原因が不明であるため、理論的予測がむずかしい状態にある。したがって、GdCo 系非晶質薄膜をバブル材料として使えるようにするためには、垂直磁気異方性の原因を明らかにすることがどうしても必要である。

スパッタ法によりつくられた非晶質薄膜の一軸異方性  $K_u$  は作製時に基板に加えた直流バイアス電圧  $V_b$  の値により変化する<sup>17)</sup>。GdCo 膜では  $V_b$  を 0 から -120V まで変化させると  $K_u$  は負か

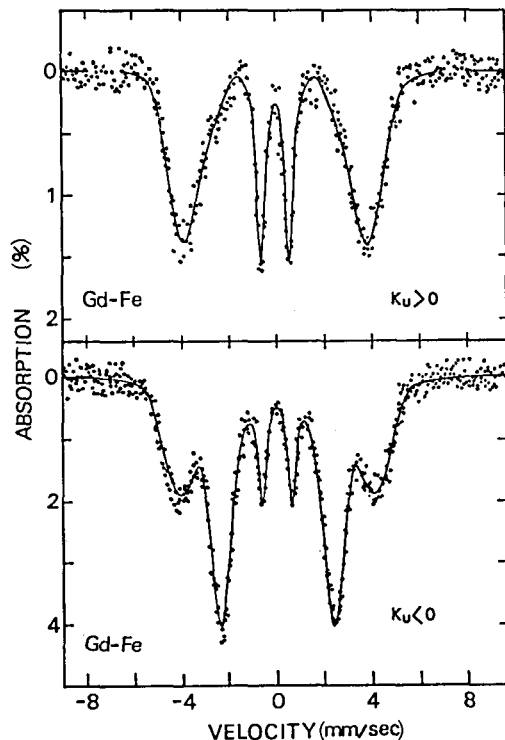
ら正に変化する。一方, GdFe 膜では,  $K_u$  は逆に正から負に変化する。そこで, スパッタ法におけるバイアス電圧の効果を Hirano et al.<sup>28)</sup> は GdCo 膜について調べた。その結果, 負のバイアス電圧を加えると膜の表面から Gd が選択的に再スパッタされてくることが明らかにされた。そして, この再スパッタ効果が起きる条件下では, バイアス電圧とは無関係に正の  $K_u$  (垂直磁気異方性) が GdCo 膜に誘起されるということが Katayama et al.<sup>13,17)</sup> により示され, 再スパッタ効果が一軸異方性と密接な関係があることが明らかにされた。そこで, 筆者は再スパッタ効果の異方性に与える役割を明らかにするため GdFe スパッタ膜のメスbauer効果を測定し, 再スパッタ効果を微視的に調べた。この章ではメスbauer効果によって明らかにされた再スパッタの微視的機構および再スパッタ効果によりつくられる原子対分布の異方性について<sup>29)</sup>, 2元および3元合金系の磁気異方性と再スパッタ効果との関係について検討する。

## 第7.2節 再スパッタの微視的機構

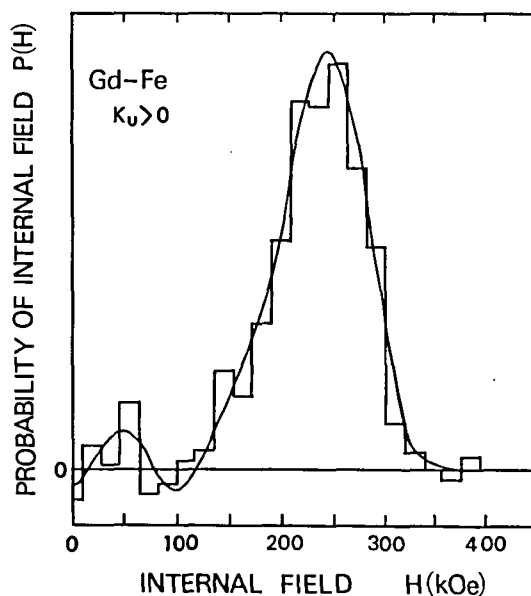
### 7.2.1 実験結果

非晶質 GdFe 薄膜はアーク溶解により得られた  $\text{Fe}_{0.72}\text{Gd}_{0.28}$  合金をターゲットとして高周波スパッタ法によりつくられた。基板は Si であり, 膜の厚さは  $\sim 8\mu\text{m}$  である。

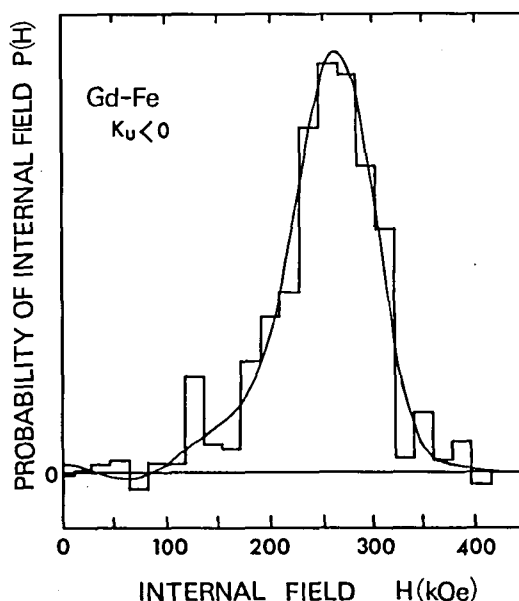
$^{57}\text{Fe}$  のメスbauerスペクトルは内部磁場の方向が  $\gamma$  線と平行なときは  $3:0:1:1:0:3$  の強度比を持ったパターンとなり,  $\gamma$  線と内部磁場の方向が垂直のときは  $3:4:1:4:3$  の強度比のパターンとなる<sup>30)</sup>。第7.1図に非晶質 GdFe スパッタ膜の室温でのメスbauerスペクトルを示す。スペクトルは膜面を  $\gamma$  線方向と垂直に置いて測定したものである。上側は直流バイアス電圧 0V で作製した試料の, 下側は  $-100\text{V}$  で作製した試料のスペクトルである。これらのスペクトルから,  $V_b=0\text{V}$  でつくった膜では Fe のスピンの  $\gamma$  線と平行であり ( $K_u > 2\pi M^2 > 0$ ),  $V_b=-100\text{V}$  でつくった膜では Fe スピンが  $\gamma$  線と垂直である ( $K_u < 0$ ) ことがわかる。吸収線の幅は  $\alpha\text{-Fe}$  のスペクトルよりかなり広い。一般に, 非晶質中の吸収線の広がりには内部磁場の分布および電場勾配の



第7.1図 バイアス電圧 0V ( $K_u > 0$ ) および  $-100\text{V}$  ( $K_u < 0$ ) で作製した GdFe スパッタ膜の室温におけるメスbauerスペクトル。



第 7.2 図 バイアス電圧 0V で作製した GdFe スパッタ膜 ( $K_u > 0$ ) 中の  $^{57}\text{Fe}$  の位置における内部磁場の分布。



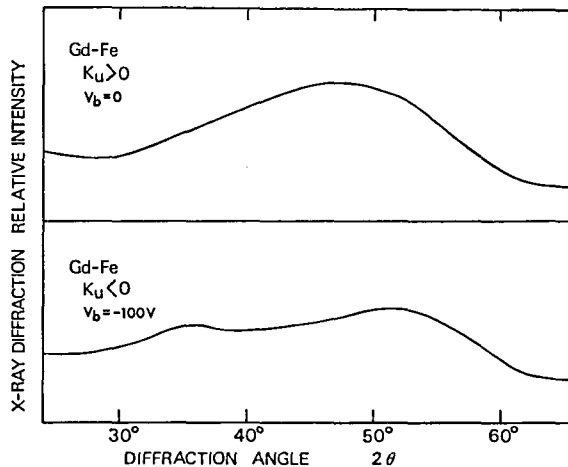
第 7.3 図 バイアス電圧 -100V で作製した GdFe スパッタ膜 ( $K_u < 0$ ) 中の  $^{57}\text{Fe}$  の位置における内部磁場の分布。

向きの分布により生ずる。非晶質  $\text{DyFe}_2^{31)}$  および  $\text{YFe}_2^{32)}$  では常磁性領域で  $\sim 0.5 \text{ mm/sec}$  の四極子分裂が観測されている。そこで、これらと同程度の四極子分裂と  $\sim 300 \text{ kOe}$  の内部磁場があり電

表 7.1 非晶質 GdFe スパッタ膜の 292K におけるメスバウアーパラメータ。  
 $\Delta E_{I.s.}$  は  $\alpha$ -Fe を基準にしたアイソマーシフト,  $H_p$  は分布強度最大の  
 位置の内部磁場の値,  $\bar{H}$  は内部磁場の平均値である。

sample	$\Delta E_{I.s.}$ (mm/sec)	$H_p$ (kOe)	$\bar{H}$ (kOe)
Ku>0 ( $V_b=0V$ , 72%Fe)	$0.010 \pm 0.003$	$246 \pm 3$	$227 \pm 5$
Ku<0 ( $V_b=-100V$ , 80%Fe)	$0.011 \pm 0.003$	$265 \pm 3$	$251 \pm 3$

場勾配の向きがランダムるとき, どの位の線幅の広がりが生ずるかを計算してみた。得られた線幅は  $\alpha$ -Fe の約 1.7 倍であった。したがって, 第 7.1 図で観測されている線幅の広がりには内部磁場の分布によるものであることがわかる。計算機により,  $V_b=0V$  の試料中の内部磁場分布を求めると第 7.2 図のようになる。ただし,  $\gamma$  線と内部磁場の向きは平行であると仮定した。第 7.3 図は,  $\gamma$  線と内部磁場の向きが垂直であると仮定して求めた,  $V_b=-100V$  の試料中の内部磁場の分布である。内部磁場は 150~330kOe にまで分布している。Ku>0 と Ku<0 の試料の分布の形には本質的な差はない。ところが, 内部磁場の分布強度最大の位置の内部磁場の値  $H_p$  および内部磁場の平均値  $\bar{H}$  は表 7.1 に示すようになる。 $\bar{H}$  は規格化された分布曲線  $p(H)$  から  $\int_0^{\bar{H}} p(H)dH=1/2$  となるようにして求めた。表にはアイソマーシフトの値もせてある。Ku<0 の膜中の内部磁場は Ku>0 のものより 20~25kOe 大きいことがわかる。



第 7.4 図 FeK $\alpha$  線により測定した Ku>0 と Ku<0 の  
 GdFe スパッタ膜の X 線回折パターン。

FeK $\alpha$  線を用いて測定したこれらの GdFe スパッタ膜の X 線回折パターンを示すと, 第 7.4 図のようになる。 $V_b=0V$  の試料は  $2\theta \approx 47^\circ$  付近に広い山をつくっている。しかし,  $V_b=-100V$  の試料では最大値は  $2\theta \approx 52^\circ$  で角度の大きい方へ移動し, その他に  $2\theta \approx 36^\circ$  付近に小さい山があらわれている。

## 7.2.2 環境選択性再スパッタ効果

負の直流バイアス電圧を加えて、GdT (T: 3d 遷移金属) 薄膜のスパッタリングを行うと、膜の表面から Gd 原子が再スパッタされてくる<sup>28)</sup>。その再スパッタされる Gd の量はバイアス電圧を大きくすると増加する。したがって、Gd と Fe の量が増えるため、試料の磁化の大きさもバイアス電圧とともに変化する。室温での磁化測定から見積もると、 $V_b=0V$  の膜はターゲットとほとんど同じ Gd 濃度であるが、 $V_b=-100V$  の膜の Gd 濃度はターゲットより約 8% 減少している。Gd 濃度が Fe の内部磁場に与える影響は GdFe 蒸着膜について Heiman et al.<sup>33)</sup> がメスbauer 効果により調べている。その結果によれば、Fe 濃度が 72% から 80% に増加すると、4.2K での内部磁場は  $\sim 16kOe$  増加する。一方 Curie 温度は 40 $\sim$ 50K 減少する。ここで用いた  $K_u > 0$  の試料の Curie 温度は  $\sim 530K$  であった。したがって、Fe の磁気モーメントが  $S=1$  の Brillouin 関数にしたがって温度変化すると仮定すると、室温における  $K_u < 0$  と  $K_u > 0$  の試料の内部磁場の差は  $\sim 7kOe$  となる。一般に、非晶質強磁性体中では不規則性の効果により、磁化の大きさは Brillouin 関数で決められる値より小さくなる<sup>34)</sup>。したがって、上の見積もり  $\sim 7kOe$  は  $K_u > 0$  と  $K_u < 0$  の内部磁場の差の上限を与えていると考えられる。実験で観測された 20 $\sim$ 25kOe という大きな内部磁場の変化は、単なる Gd 濃度変化だけでは説明できないことがわかる。この大きな内部磁場の差は、 $V_b=-100V$  でつくられた試料 ( $K_u < 0$ ) 中では、Fe が一様に分布した試料中よりも Fe-Fe 対の数が多くなっていることにより生じていると考えられる。すなわち、 $K_u < 0$  の試料中では Fe の分布が一様ではなくなっていることを示している。

Gd 単体のスパッタリング効率は Fe および Co の約 0.7 倍<sup>35)</sup> である。それにもかかわらず、GdT 膜からは Gd 原子が選択的に再スパッタされてくる。この結果は、GdT 膜内の T-T, Gd-T, Gd-Gd 結合の中で Gd-T 結合が一番弱いということを示している。したがって、Gd の中でもまわりがすべて T 原子で囲まれた Gd は一番結合が弱くて最も容易に再スパッタされるであろうということがわかる。Ar イオンの運動エネルギーが小さいときは、この孤立した Gd のみが選択的に再スパッタされることになる。すなわち、環境選択性再スパッタ効果が起きるのである。この環境選択性再スパッタ効果が起きると試料中の Gd の分布は局所的に一様性がくずされる。 $K_u < 0$  の試料中の Fe の内部磁場の異常な増加は、環境選択性再スパッタ効果により Gd の分布が一様でなくなったことにより説明される。 $K_u < 0$  の X 線回折パターンで山が 2 つにわかれたのはこの Gd 分布の非一様性により生じたものであろうと考えられる。2 $\theta \simeq 52^\circ$  の位置の大きい山は Fe が多い領域からの回折によるもので、2 $\theta \simeq 36^\circ$  の小さい山は Gd が多い領域からの回折に対応しているのではないかと思われる。

## 第 7.3 節 環境選択性再スパッタ効果による原子対分布の異方性

環境選択性再スパッタ効果により T 原子に囲まれた Gd のみが再スパッタされると、膜内の Gd

の分布が局所的に不均一になる。この環境選択性再スパッタ効果による Gd 分布の不均一性は膜に平行な方向と垂直な方向では不均一の程度が異なる。それはつぎのような理由による。膜に平行な Gd—Gd 対と垂直な Gd—Gd 対を比べると、垂直な Gd—Gd 対の方がつくられるのに時間がかかる。したがって、垂直な Gd—Gd 対中の下側にくる Gd は上側に Gd がくる前に再スパッタされる可能性があり、垂直な Gd—Gd 対中の Gd は平行な Gd—Gd 対中の Gd よりも再スパッタされる確率がずっと大きくなっている。この結果、膜に平行な Gd—Gd 対の数は垂直なものより多くなり、T—T 対および Gd—T 対にも分布に異方性が生ずる。この節では、単純化したモデルにより、2 元合金および 3 元合金系において、環境選択性再スパッタ効果によりつくられる原子対分布の異方性の大きさを計算する。

### 7.3.1 2 元合金系

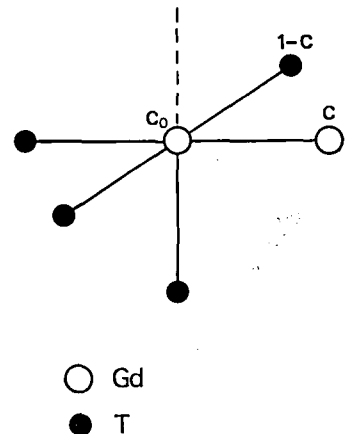
まず、GdT の 2 元合金系中での T—T 対の膜に平行なものと垂直なものの差を計算することにする。計算を簡単にするため、つぎのような仮定をおく (第 7.5 図)。

1. 非晶質には規則的な構造がないので、原子間の結合は面に垂直な成分と面に平行でお互いに直交した成分の 3 方向の成分を考える。
2. いま注目している格子点に Gd を見出す確率はターゲットの Gd 濃度  $c_0$  により決められ、そのまわりの Gd は再スパッタ効果が起き後の濃度  $c$  ( $c_0$  から再スパッタされた Gd 濃度を引いた値) で決まる。
3. まわりがすべて T 原子で囲まれた Gd 原子は  $k_0$  の確率で再スパッタされ、となりに 1 個以上 Gd 原子がきた Gd は  $k_1$  の確率で再スパッタされる。

このような仮定をおくと、Gd の再スパッタにより変化する膜に平行な T—T 対の生成確率の変化はつぎのようになる。5 個の T 原子に囲まれた Gd 原子を見出す確率は  $c_0(1-c)^5$  である。この Gd 原子が  $k_0$  の確率で再スパッタされ、その跡に T 原子が  $1-c_0$  の確率で入ると、膜に平行な 1 つの方向についての T—T 対は 2 個ふえる。したがって孤立した Gd が再スパッタされることにより、膜に平行な T—T 対の生成確率は

$$2c_0(1-c)^5(1-c_0)k_0 \quad (7.1)$$

だけふえる。4 個の T 原子と 1 個の Gd 原子に囲まれた Gd は  $5c_0c(1-c)^4$  の確率で見い出される。この Gd が  $k_1$  の確率で再スパッタされ、その跡に T 原子が入ったときふえる T—T 対の数は 8/5 個である。したがって、となりに Gd 原子が 1 個きている Gd が再スパッタされることによる T—T 対の生成確率はつぎのようになる。



第 7.5 図 原子対分布の計算に用いたモデル。再スパッタされる Gd は  $c_0$  の確率で存在し、そのまわりの原子は再スパッタ終了後の濃度  $c$  できまるとした。



$$8c_0c(1-c)^4(1-c_0)k_1 \quad (7.2)$$

同様にして、となりに Gd 原子が 2 個, 3 個, 4 個きている Gd が再スパッタされたときの T-T 対の生成確率を求めると

$$12c_0c^2(1-c)^3(1-c_0)k_1 \quad (7.3)$$

$$8c_0c^3(1-c)^2(1-c_0)k_1 \quad (7.4)$$

$$2c_0c^4(1-c)(1-c_0)k_1 \quad (7.5)$$

となる。まわりがすべて Gd にとり囲まれた Gd は再スパッタされても T-T 対の数は変化しない。これらの全部の寄与の和をとると、膜に平行な T-T 対の生成確率の変化  $P_T$  は

$$P_T = 2c_0(1-c_0)(1-c)k_1 + 2c_0(1-c_0)(1-c)^5(k_0 - k_1) \quad (7.6)$$

となる。膜に垂直な T-T 対の生成確率の変化  $P_L$  はつぎのようになる。まわりを T 原子で囲まれた Gd が再スパッタされその跡に T 原子が入り、その上に  $(1-c)$  の確率で T 原子がくると垂直の T-T 対は 2 個ふえる。一方,  $c$  の確率で Gd 原子がくると T-T 対の増加は 1 個である。したがって, T-T 対の生成確率の変化は

$$c_0(1-c)^5(1-c_0)k_0\{2(1-c)+c\} \quad (7.7)$$

となる。同様に、となりに 1 個から 5 個までの Gd がきている Gd が再スパッタされたときの T-T 対の生成確率を求めるとつぎのようになる。

$$5c_0c(1-c)^4(1-c_0)k_1\left\{\frac{9}{5}(1-c)+\frac{4}{5}c\right\} \quad (7.8)$$

$$10c_0c^2(1-c)^3(1-c_0)k_1\left\{\frac{8}{5}(1-c)+\frac{3}{5}c\right\} \quad (7.9)$$

$$10c_0c^3(1-c)^2(1-c_0)k_1\left\{\frac{7}{5}(1-c)+\frac{2}{5}c\right\} \quad (7.10)$$

$$5c_0c^4(1-c)(1-c_0)k_1\left\{\frac{6}{5}(1-c)+\frac{1}{5}c\right\} \quad (7.11)$$

$$c_0c^5(1-c_0)k_1(1-c) \quad (7.12)$$

これらの和をとると

$$P_L = 2c_0(1-c_0)(1-c)k_1 + 2c_0(1-c_0)(1-c)^5(k_0 - k_1)\left(1 - \frac{c}{2}\right) \quad (7.13)$$

となる。したがって、膜に平行な T-T 対と垂直な T-T 対の生成確率の差  $\Delta P$  は

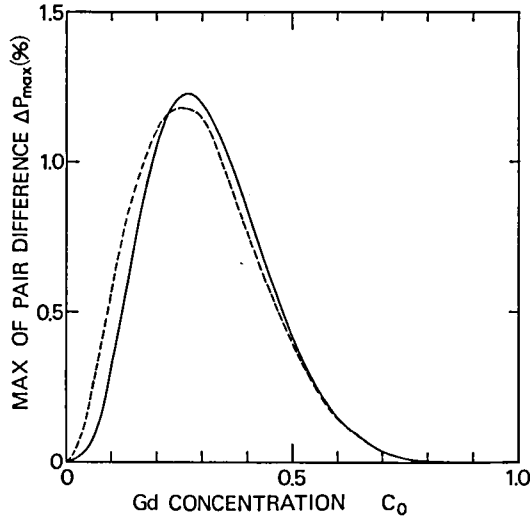
$$\Delta P = P_T - P_L = c_0c(1-c_0)(1-c)^5(k_0 - k_1) \quad (7.14)$$

と求まる。再スパッタが起きた後の濃度  $c$  は、生成確率  $c_0(1-c_0)^5$  の孤立した Gd が  $k_0$  で再スパッタされその跡に  $1-c_0$  で T 原子が入ると濃度が変化すること, およびそれ以外の Gd (生成確率は  $c_0\{1-(1-c_0)^5\}$ ) が  $k_1$  で再スパッタされその跡に T 原子が入ると変化すること, を考慮して

$$c = c_0[1 - (1-c_0)^6k_0 - (1-c_0)\{1 - (1-c_0)^5\}k_1] \quad (7.15)$$

と表わされる。原子対の差が最大となるのは、ほぼ  $k_0=1, k_1=0$  のときであり、その大きさ  $\Delta P_{\max}$  は

$$\Delta P_{\max} \simeq c_0^2(1-c_0)^6\{1 - (1-c_0)^6\{1 + c(1-c_0)^5\}\}^5 \quad (7.16)$$



第7.6図 膜に平行な T-T 対と垂直な T-T 対の生成確率の差のターゲット濃度変化。実線は (7.16) 式を破線は  $k_0=1$  とした (7.19) 式をあらわす。

である。第7.6図にターゲットの Gd 濃度  $c_0$  を変えたときの  $\Delta P_{\max}$  の変化を示す。実線が (7.16) 式を示す。 $\Delta P_{\max}$  は  $c_0 \approx 0.27$  で最大となり、その値は  $\sim 0.01$  である。原子対の数に直すと  $10^{20} \sim 10^{21}$  対/cm<sup>3</sup> となる。

$k_0$  および  $k_1$  の値はバイアス電圧により変化する。電圧の低い領域では  $k_1$  はほとんど 0 に近く、 $k_0$  は電圧が増加するとともに増加すると考えられる。十分高い電圧になると Ar イオンの運動エネルギーが大きくなるので、すべての Gd 原子はほとんど等しい確率で再スパッタされるようになる。すなわち、 $k_1 \approx k_0$  となると予想される。したがって、(7.14) 式からわかるように、電圧の低い領域では  $\Delta P$  は負のバイアス電圧が増すとともに増加し、電圧が高くなると逆に減少することがわかる。

環境の異なる Gd 原子が再スパッタされるようになったとき、 $\Delta P$  がどのように変化するかを見るとつぎのようになる。5 個の T 原子に囲まれた Gd が確率 1 で再スパッタされたときの、膜に平行と垂直な T-T 対の差  $\Delta P_0$  は

$$\Delta P_0 = c_0 c (1 - c_0) (1 - c)^5 \quad (7.17)$$

$$c = c_0 - c_0 (1 - c_0)^5$$

となる。孤立した Gd とともにとなり Gd が 1 個きた Gd が再スパッタされたときの差  $\Delta P_1$  はつぎのようになる。

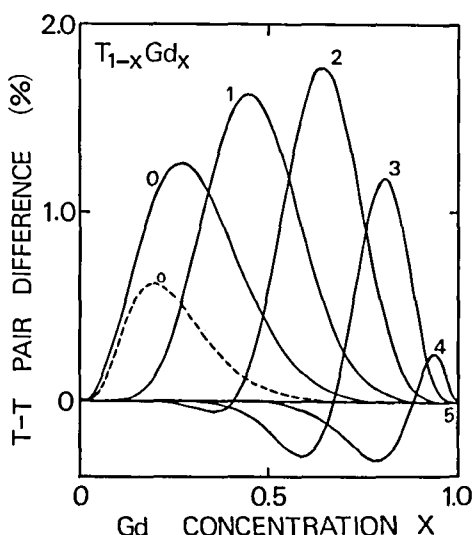
$$\Delta P_1 = c_0 c (1 - c_0) (1 - c)^4 (4c - 1) \quad (7.18)$$

$$c = c_0 - c_0 (1 - c_0)^5 - 5c_0^2 (1 - c_0)^4$$

以下同様に (7.1)～(7.5) および (7.7)～(7.12) 式を用いて計算すると、結果は第7.7図に示すよ

うになる。図中の数字は、再スパッタされる Gd のとなりにくる Gd 原子数の最大値をあらわす。この図から、ターゲットの Gd 濃度 0.2 近傍では原子対の数の最大値は孤立した Gd の再スパッタされる確率で決められていることおよびとなり 1 個 Gd がきた Gd が再スパッタされるようになると原子対の数は減少することがわかる。Gd の濃度が増すにつれ 1 個またはそれ以上の Gd にとり囲まれた Gd の再スパッタが原子対分布の異方性をつくるのに重要になってくる。Gd-T 結合が弱いので Gd 濃度がふえてきたときには、全体的な原子対分布を正しく求めるためには、T 原子の再スパッタ効果も考慮する必要があると思われる。

これまでの計算では Gd 分布の不均一性を無視してきた。孤立した Gd のみが再スパッタされるとするならば、注目している Gd の下側の層の原子は濃度  $c$  でできまり、その他はすべてターゲット濃度  $a_0$  で決まるとすることにより、多少 Gd 分



第 7.7 図 再スパッタされる Gd 原子の環境とつくられる T-T 対の差の関係。図中の数字は再スパッタされる Gd のとなりにくる Gd 原子数の最大値を示す。破線は Gd の最近接原子数を 12 個としたときの計算値である (7.26 式参照)。

		T-T	Gd-T	Gd-Gd	
c	$(1-c-a)^4$	$k_{01} (1-c-a)$	2	-2	0
	$4a(1-c-a)^3$	$k_{11} (1-c-a)$	3/2	-3/2	0
	$6a^2(1-c-a)^2$	$k_{11} (1-c-a)$	1	-1	0
	$4a^3(1-c-a)$	$k_{11} (1-c-a)$	1/2	-1/2	0
	$a^4$	$k_{11} (1-c-a)$	0	0	0
a	$(1-c-a)^4$	$k_{11} (1-c-a)$	2	-2	0
	$4a(1-c-a)^3$	$k_{11} (1-c-a)$	3/2	-3/2	0
	$6a^2(1-c-a)^2$	$k_{11} (1-c-a)$	1	-1	0
	$4a^3(1-c-a)$	$k_{11} (1-c-a)$	1/2	-1/2	0
	$a^4$	$k_{11} (1-c-a)$	0	0	0
Gd 原子	下の原子, 横の原子	再スパッタ効果		変化する対の数	
	Gd の 環 境				

第 7.8 図 Gd の再スパッタ効果による膜に平行な原子対の生成確率の変化  $P_T$ 。

布の不均一性の効果を取り入れることができる。この場合には  $\Delta P$  は

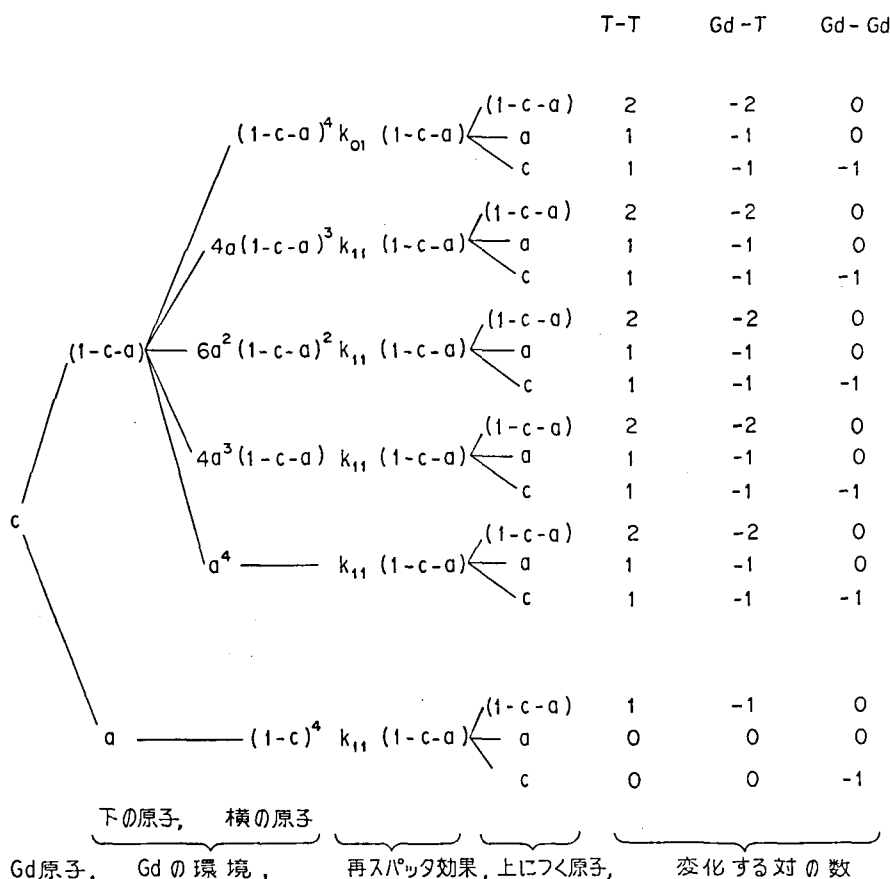
$$\Delta P = c_0^2(1-c_0)^6 k_0 \{1 - c_0(1-c_0)^5 k_0\}^{-1} \quad (7.19)$$

となる。第7.6図の破線は  $k_0=1$  と置いたときの (7.19) 式を示す。最大値は  $c_0 \approx 0.25$  にあり、(7.16) 式より少し分布が広がっている。

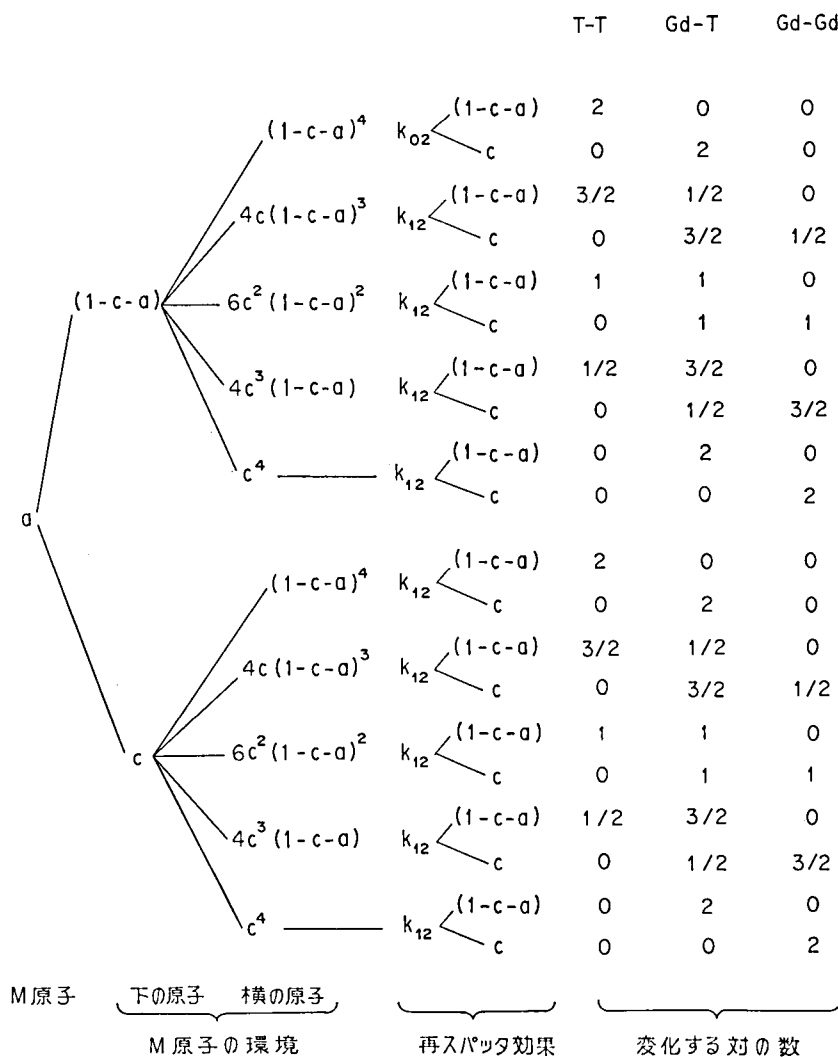
再スパッタ効果は T—T 原子対分布の異方性とともに Gd—T および Gd—Gd 対分布の異方性をもつくり出す。膜に平行な Gd—Gd 対と垂直な対との差は T—T 対の差と同じである。しかし、Gd—T 対では膜に垂直な対の数の方が多く、垂直と平行の差の数は T—T 対の 2 倍である。

### 7.3.2 3元合金系

この節では、3元合金系 Gd・T・M スパッタ膜において、孤立した Gd および M 原子の再スパッタ効果により生ずる原子対分布の異方性について計算する。まわりをすべて T 原子に囲まれた Gd 原子の再スパッタ確率を  $k_{01}$ 、M 原子の再スパッタ確率を  $k_{02}$  とする。また、T 原子と M 原子により囲まれた Gd の再スパッタ確率は  $k_{11}$ 、T 原子と Gd 原子により囲まれた M 原子の再スパッタ確率は  $k_{21}$  と表わす。以下の計算では再スパッタによる Gd 濃度および M 原子の濃度変化を無



第7.9図 Gd の再スパッタ効果による膜に垂直な原子対の生成確率の変化  $P_L$ 。

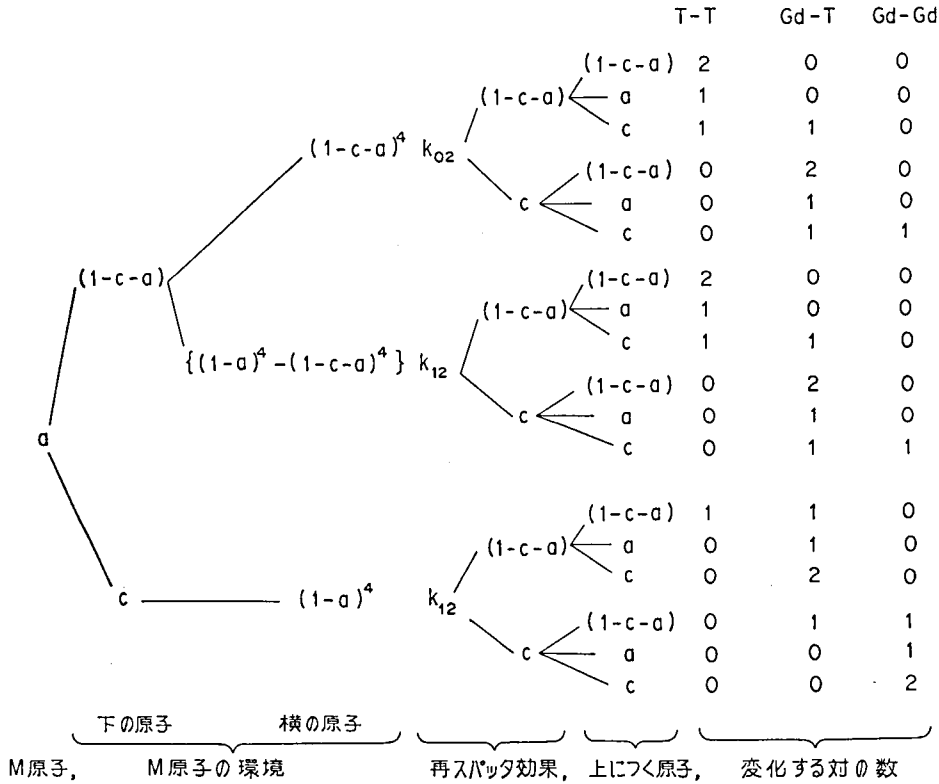


第 7.10 図 M 原子の再スパッタ効果による膜に平行な原子対の生成確率の変化  $P_T$ 。

視することとし, Gd の濃度を  $c$  として M 原子の濃度を  $a$  と置いておく。2 元合金の場合と同じようにして, Gd が再スパッタされたことによる原子対の生成確率の変化は, Gd 原子を見出す確率, その Gd 原子の環境を決める確率, 再スパッタ効果の確率および再スパッタ効果により変化する原子対の数の積をとることにより得られる。Gd および M 原子の再スパッタ効果による膜に平行および垂直な T-T, Gd-T, Gd-Gd 対の生成確率  $P_T$  および  $P_L$  の計算法を, 種々の環境に分けて表わすと第 7.8 図から第 7.11 図のようになる。

Gd および M 原子の再スパッタ効果によりつくられる膜に平行な T-T 対の生成確率  $P_T$  の和および垂直な対の生成確率  $P_L$  の和をとり, 両者の差をとると

$$\begin{aligned}
 4P_{T-T} = & c(c+a)(1-c-a)^6(k_{01}-k_{11}) + c^2(1-c)^4(1-c-a)^2k_{11} \\
 & + a(c+a)(1-c-a)^6(k_{02}-k_{12}) + a^2(1-a)^4(1-c-a)^2k_{12}
 \end{aligned}
 \quad (7.20)$$



第 7.11 図 M 原子の再スパッタ効果による膜に垂直な原子対の生成確率の変化  $P_L$ 。

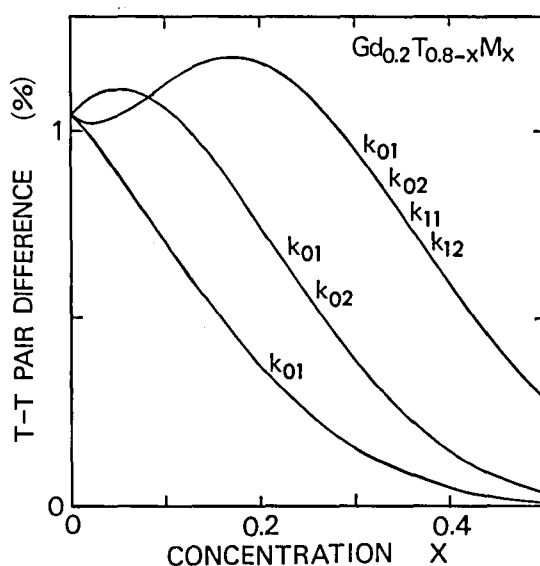
となる。第 3 番目の元素 M の濃度  $a=0$  とおくと

$$4P_{T-T} = c^2(1-c)^6 k_{01} \quad (7.21)$$

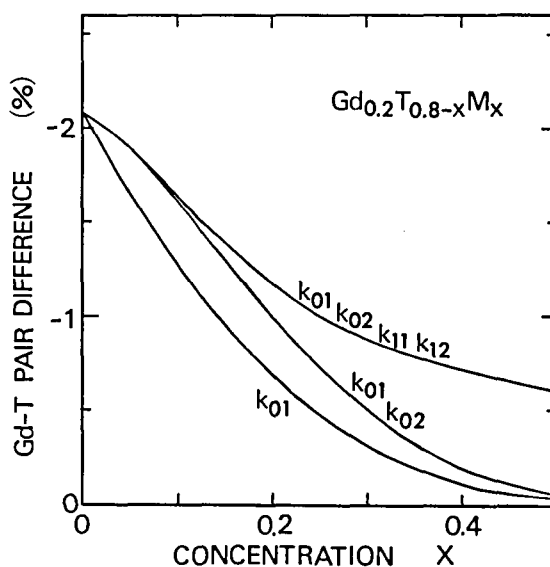
となり, (7.14) 式で  $k_1=0$  とおいた式と一致する。第 3 番目の元素が T-T 対の異方性に与える効果を図示すると第 7.12 図のようになる。図は Gd の濃度  $c$  の値を 0.2 とおいて, M 原子の濃度を変えたときの T-T 対の差の変化を示す。 $k_{01}$  の曲線は,  $k_{01}=1$  および  $k_{02}=k_{11}=k_{12}=0$  としたときの变化である。すなわち, T 原子に囲まれた Gd のみが再スパッタされたときの T-T 対の差の変化である。T-T 対の差は M 原子濃度が増すと急速に減少することがわかる。 $k_{01}k_{02}$  の曲線は  $k_{01}=k_{02}=1$  および  $k_{11}=k_{12}=0$  としたときの曲線で, T 原子に囲まれた Gd と T 原子に囲まれた M 原子が再スパッタされたときの变化である。 $k_{01}k_{02}k_{11}k_{12}$  の曲線は孤立した Gd および M 原子すべてが再スパッタされたときの变化である。再スパッタされる原子の種類が多くなると T-T 対の差は増加する。M 原子濃度  $\sim 0.2$  以上ではすべての曲線が濃度が増えるとともに減少する。

つぎに, Gd-T 対の平行なものと垂直なものの差をとると,

$$\begin{aligned}
 \Delta P_{Gd-T} = & -2c^2(1-c-a)^6(k_{01}-k_{11}) - ac(1-c-a)^5(k_{01}-k_{11}) \\
 & - 2c^2(1-c)^5(1-c-a)k_{11} \\
 & - 2ac(1-c-a)^6(k_{02}-k_{12}) + ac(1-c-a)^5(k_{02}-k_{12}) \\
 & + 2a^2c(1-a)^4(1-c-a)k_{12}
 \end{aligned} \quad (7.22)$$



第 7.12 図  $Gd \cdot T \cdot M$  スパッタ膜中の膜に平行な T-T 対と垂直な対の差の M 原子濃度による変化 (図中の k の記号の意味は本文参照)。

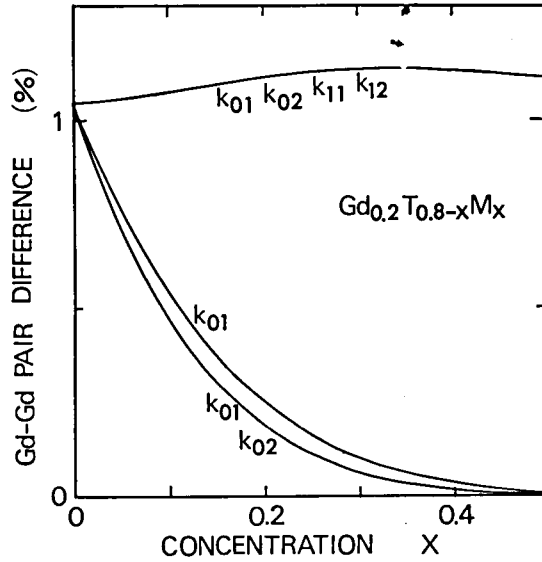


第 7.13 図  $Gd \cdot T \cdot M$  スパッタ膜中の膜に平行な Gd-T 対と垂直な対の差の M 原子濃度による変化 (図中の k の記号の意味は本文参照)。

となる。 $a=0$  のとき, つぎのようになる。

$$\Delta P_{Gd-T} = -2c^2(1-c)^6 k_{01}$$

これは, T-T 対の数 (7.21) 式と符号が反対であり, 大きさは 2 倍になっている。第 7.13 図に  $c=0.2$  としたときの,  $\Delta P_{Gd-T}$  の M 原子濃度変化を示す。図中の記号は第 7.12 図の T-T 対の場合



第 7.14 図 Gd・T・M スパッタ膜中の膜に平行な Gd—Gd 対と垂直な対の差の M 原子濃度による変化（図中の k の記号の意味は本文参照）。

合と全く同じ意味を表わしている。すべての曲線は M 原子濃度が増えると減少する。再スパッタされる原子の種類が増えても、 $\Delta P_{\text{Gd-T}}$  の量はあまり大きな変化を示さない。

Gd—Gd 対の差はつぎのようになる。

$$\begin{aligned} \Delta P_{\text{Gd-Gd}} = & c^2(1-c)(1-c-a)^5(k_{01}-k_{11}) + c^2(1-c)^6k_{11} \\ & - ac^2(1-c-a)^5(k_{02}-k_{12}) + a^2c^2(1-a)^4k_{12} \end{aligned} \quad (7.24)$$

$a=0$  とすると

$$\Delta P_{\text{Gd-Gd}} = c^2(1-c)^6k_{01} \quad (7.25)$$

となり、T—T 対の差と同じになる。 $\Delta P_{\text{Gd-Gd}}$  の M 原子濃度による変化は第 7.14 図のようになる。 $k_{01}=1$  とおいた曲線と  $k_{01}=k_{02}=1$  とおいた曲線はほとんど同じ大きさで、M 原子濃度が大きくなると急速に減少する。しかし、 $k_{01}=k_{02}=k_{11}=k_{12}=1$  の曲線ではほとんど濃度変化を示さない。

以上の結果から明らかなように、原子対分布の異方性は構成原子の再スパッタ条件を変えると種々の変化をする。膜の磁気異方性は、これらの原子対分布の異方性と密接な関係を持っているものと予想される。そこで、つぎの節では、一軸性の磁気異方性と原子対分布の異方性との関係について考察する。

なお、最近接原子の数を 12 個とすると、つくられる T—T 対の差は

$$\begin{aligned} \Delta P_{\text{T-T}} = & c(c+a)(1-c-a)^9(k_{01}-k_{11}) + c^2(1-c-a)^2(1-c)^7k_{11} \\ & + a(c+a)(1-c-a)^9(k_{02}-k_{12}) + a^2(1-c-a)^2(1-a)^7k_{12} \end{aligned} \quad (7.26)$$

となる。実際の非晶質中での配位数は統計的分布を持っていると考えられるので、厳密には原子対分布の計算にも統計的分布をとり入れた取り扱いが必要と考えられる。

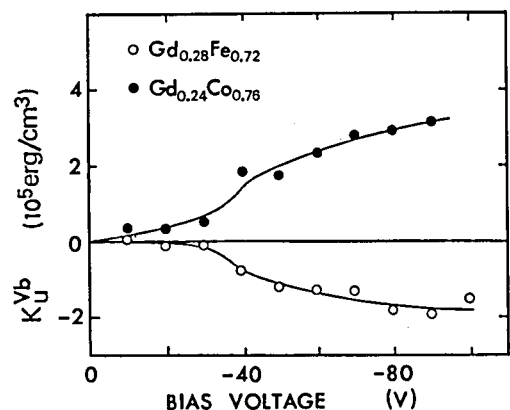


## 第7.4節 考察—GdCo 系スパッタ膜の磁気異方性

### 7.4.1 GdFe および GdCo

この節ではスパッタ膜の作製時にバイアス電圧を加えることにより誘起される一軸性の磁気異方性と原子対分布の異方性との関係について検討する。負のバイアス電圧を0Vから-100Vまで増加させると、一軸異方性  $K_u$  の値は GdCo 膜では負から正に、GdFe 膜では正から負に変化する<sup>17)</sup>。そこで、ここでは観測された異方性を2つの成分に分けて考える。1つはバイアス電圧0Vのときの異方性  $K_u^0$  で、もう1つはバイアス電圧により誘起された異方性  $K_u^{Vb}$  である。第7.15図に GdFe および GdCo スパッタ膜における  $K_u^{Vb}$  のバイアス電圧依存性を示す。この2つの  $K_u^{Vb}$  のバイアス電圧依存性は符号を除くと非常に良く合っている。

7.3.1節で明らかにしたように、低いバイアス電圧領域では負のバイアス電圧が大きくなるほど孤立した Gd の再スパッタの確率も大きくなるので、つくられる原子対の数の差も多くなる。したがって、第7.15図における  $K_u^{Vb}$  のバイアス電圧依存性はバイアス電圧による再スパッタ確率の変化により説明される。GdFe と GdCo の符号の違いは、原子対中の磁化の容易方向が異なることにより生じていると考えられる。GdT スパッタ膜の磁気異方性に T—T 対が最も重要な寄与をしているとすると、Fe—Fe 対の容易軸は原子対の結合方向にあり、Co—Co 対ではそれと垂直方向にあるということになる。再スパッタ効果によりつくられる原子対の数の差が観測されている磁気異



第7.15図 バイアス電圧により誘起される磁気異方性  $K_u^{Vb}$  のバイアス電圧依存性。ターゲットには  $Gd_{0.28}Fe_{0.72}$  および  $Gd_{0.24}Co_{0.76}$  を用い、Ar 圧力  $4 \times 10^{-2}$  Torr でスパスタリングを行った。

方性  $\sim 10^5$  erg/cm の大きさを説明するのに十分な量であるかどうかを見るためには、T—T 対1個あたりの異方性の大きさを見積もることが必要である。この大きさを理論的に見積もることは困難であるが、Gambino et al.<sup>6)</sup>は Co—Co 対の場合について、h. c. p. コバルトの異方性が Co—Co 対によりつくられているものと仮定して、Co—Co 対の容易軸は結合の方向に垂直であり異方性の大きさは  $10^{-15} \sim 10^{-16}$  erg/対であることを示した。この値を用いると GdCo スパッタ膜で観測されている異方性を説明するためには、 $10^{20} \sim 10^{21}$  対/cm<sup>3</sup> の Co—Co 対が必要になる。この数は Gd の再スパッタ効果によりつくられる膜に平行な Co—Co 対と垂直な対の差の最大値と良く一致している。

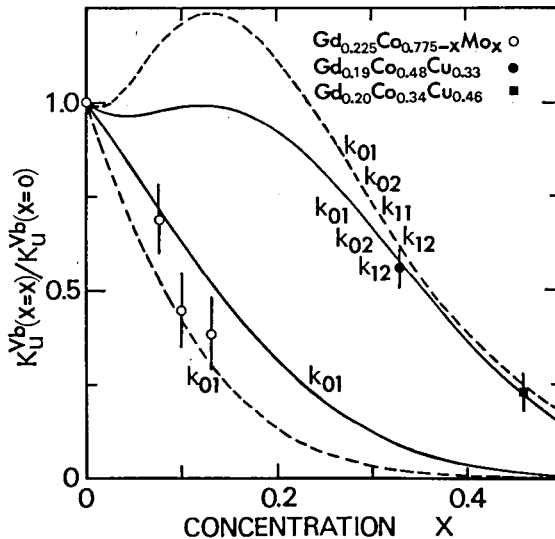
一方、Chaudhari and Cronmeyer<sup>11)</sup>は GdCo スパッタ膜の磁気異方性には Gd—T 対が重要

な寄与をしていることを指摘している。もし GdT 膜の異方性が主として Gd—T 対により決められているならば、Gd—Fe 対の容易軸は結合の方向に垂直であり Gd—Co では平行であることになる。これは Gd—T 対の数は T—T 対とは反対に膜に垂直な数の方が平行なものより多いからである。T—T 対と Gd—T 対のどちらが磁気異方性に重要な寄与をしているかを定めるためには、さらに理論的および実験的に検討する必要がある。しかしながら、原子対分布の異方性がスパッタ時のバイアス電圧により誘起される磁気異方性  $K_u^{Vb}$  の最も重要な原因であるということは明らかである。

バイアス電圧 0V でつくられる磁気異方性  $K_u^0$  の原因についてはここでは議論しないが、歪や局所的構造の異方性などが重要な原因となっていると考えられる。GdFe スパッタ膜では歪による効果が最も大きいことが明らかにされている<sup>16,17)</sup>。

#### 7.4.2 GdCoMo および GdCoCu

第3番目の原子と磁気異方性との関係は GdCoMo<sup>36)</sup> および GdCoCu<sup>37)</sup> スパッタ膜について調べられている。Katayama and Tsushima<sup>36)</sup> によれば Mo が 0 から 13% まで増えてゆくと、バイアス電圧 0V のときの異方性  $K_u^0$  は  $-1.1 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$  から  $-0.5 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$  まで増加し、バイアス電圧  $-120\text{V}$  のときの異方性は  $2 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$  から  $0.7 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$  まで減少する。バイアス電圧  $-120\text{V}$  のときにスパッタリングにより誘起された異方性の大きさ、すなわち  $-120\text{V}$  のときの  $K_u$  の値から 0V のときの  $K_u$  の値を引いたものを、Mo 濃度 7.5%、10% および 13% について GdCo の値を基準にプロットすると第 7.16 図のようになる。同様のことを、Heiman et al.<sup>37)</sup> が測定した Cu 濃度 33% および 46% の GdCoCu 系について行ない図中に示してある。ただし Heiman



第 7.16 図 GdCoMo および GdCoCu スパッタ膜における磁気異方性の Mo および Cu 濃度による変化。

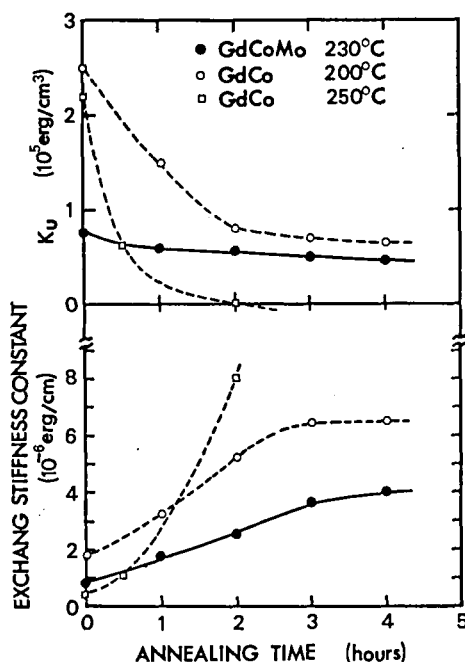
et al. の測定には  $\text{Gd}_{0.2}\text{Co}_{0.8}$  の測定結果がなかったので  $\text{Gd}_{0.22}\text{Co}_{0.78}$  の値を基準にとった。これらの  $\text{GdCoMo}$  および  $\text{GdCoCu}$  の実験結果は再スパッタ確率をどのようにとっても  $\text{Gd-Co}$  対の濃度変化では統一的には説明できない。したがって、 $\text{GdCo}$  系の磁気異方性は  $\text{Co-Co}$  対により生じているものと考えられる。

図中の実線および破線は再スパッタ効果により生じた膜に平行な  $\text{Co-Co}$  対と垂直な対の数の差の濃度変化を示したものである。実線は最近接原子の数を6個とったときの結果で、破線は12個にとったときの結果である。 $k$  の記号の意味は第7.12図と同じである。 $\text{GdCoMo}$  の異方性の変化は、 $\text{Co}$  に囲まれた  $\text{Gd}$  のみが選択的に再スパッタされるとしたときの  $\text{Co-Co}$  対の変化に良く合っている。すなわち、 $\text{Mo}$  はまわりの原子との結合が強くてほとんど再スパッタされないことを示している。 $\text{Mo}$  が再スパッタされにくいという事実はスパッタ膜の組成分析の結果からも明らかにされている<sup>3)</sup>。 $\text{GdCoCu}$  の結果は最近接原子数6個としたときには  $k_{01}=k_{02}=k_{12}=1$  の曲線が、12個としたときは  $k_{01}=k_{02}=k_{11}=k_{12}$  の曲線が最もデータに良く合う。いずれにしても  $\text{Cu}$  は  $\text{Mo}$  と異なり、再スパッタされやすい原子であることを示している。Heiman et al.<sup>37)</sup> の結果によると、 $\text{Cu}$  濃度44%のターゲットを用いバイアス電圧-100Vでスパッタリングを行うと膜の  $\text{Cu}$  濃度は35%に減少している。すなわち、 $\text{Cu}$  は非常に再スパッタされやすいことを示しており、異方性の変化と矛盾なく説明される。

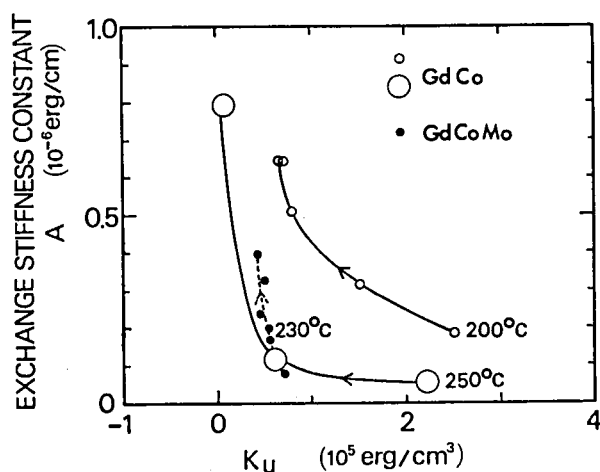
### 7.4.3 熱処理効果

$\text{GdCo}$  および  $\text{GdCoMo}$  スパッタ膜の熱処理効果が Katayama et al.<sup>38)</sup> により報告されている。Katayama et al. の結果を整理すると第7.17図のようになる。 $\text{GdCo}$  膜では、熱処理時間の初期1~2時間の間に一軸異方性  $K_u$  は大きく減少し磁気交換スチフネス定数  $A$  は増加する。一方、 $\text{GdCoMo}$  膜では  $K_u$  はあまり大きな変化を示さないが、 $A$  は熱処理時間とともにかなり増加する。すなわち、 $\text{GdCoMo}$  膜では磁気異方性  $K_u$  が熱的に安定になる。

$\text{GdCo}$  系スパッタ膜の正の一軸異方性は  $\text{Co-Co}$  対分布の異方性によりつくられている。この異方性は対の結合方向が膜面と  $45^\circ$  近くの角度をつくるようになるとほとんどなくなってしまう。すなわち、 $\text{Co}$  原子が少し移動し結合の角度が変化すると異方性は容易に消えてしまうことが可能である。したがって、 $K_u$  の変化の様子には  $\text{Co-Co}$



第7.17図  $\text{GdCo}$  および  $\text{GdCoMo}$  スパッタ膜の熱処理による異方性  $K_u$  および磁気交換スチフネス定数  $A$  の変化。



第 7.18 図 GdCo および GdCoMo スパッタ膜の磁気交換スチフネス定数  $A$  と磁気異方性  $K_u$  との関係。

Co 結合の角度の変化しやすさが反映されている。磁気交換スチフネス定数  $A$  は磁気交換相互作用エネルギーの平均値のようなもので原子間距離の関数である<sup>39)</sup>。 $A$  は平均原子間距離が小さくなると増加すると予想される。したがって、 $A$  の変化は平均原子間距離の変化の目安を与える。

そこで、各試料の  $A$  を縦軸に  $K_u$  を横軸にとった図をかくと第 7.18 図のようになる。矢印の方向は熱処理時間とともに変化してゆく方向を示している。GdCo 膜の熱処理過程は 2 つの段階に分けて考えることができる。最初に  $A$  はあまり変化しないが  $K_u$  が大きく変化する過程があり、その後  $K_u$  の変化は少なくなるが  $A$  は最初の過程とほぼ同じように変化する過程がある。第 7.18 図を見ると GdCoMo 膜では、GdCo 膜における最初の過程がなく後半の過程のみであることがわかる。

これらの結果はつぎのように説明される。GdCo 膜では熱処理の初期で平均原子間距離があまり変化しない間に、まず Co—Co 対の結合の角度を変化させる動きがある。一方、膜内の平均原子間距離は時間とともに変化し、 $A$  の値は時間がたつとともに増加する。Mo を含んだ膜中では Mo と Co の結合が強くて安定であるため、GdCo で生じた熱処理の初期の段階における原子の移動はほとんど生じない。これは Mo が再スパッタされにくい原子であるということと密接に結びついた現象である。熱処理時間とともに平均原子間距離が変化する現象は、局所的な原子の動きとは異なり膜の密度を増加させる試料中の原子全体の動きであり、GdCoMo 膜でも同じように生ずる。原子の再スパッタされやすさはこのように磁気異方性の大きさのみならず熱的安定性とも密接な関係を持っている。

## 第 7.5 節 結論

GdFe スパッタ膜のメスbauer効果を測定し、再スパッタ効果を微視的に解明した。その結果、基板にバイアス電圧を加えて GdT 膜のスパッタリングを行うと環境選択性再スパッタ効果が

起き、まわりを T 原子のみに囲まれた Gd が優先的に再スパッタされてくることが明らかになった。この環境選択性再スパッタ効果は T—T, Gd—T および Gd—Gd 対分布の異方性を生ずる。計算の結果, T—T 対の膜に平行なものと垂直なものとの差は  $10^{20} \sim 10^{21}$  対/cm<sup>3</sup> になり, GdCo 膜の磁気異方性の大きさを十分説明できることが明らかになった。

3 元系 GdCoMo および GdCoCu スパッタ膜のバイアス電圧を加えることにより誘起される磁気異方性は, Mo がほとんど再スパッタされない原子であることおよび Cu は Gd と同様に再スパッタされやすい原子であることを考慮すると, Co—Co 対分布の異方性によりよく説明される。また, GdCoMo 膜における磁気異方性の熱的安定性は Mo が再スパッタされにくい原子であることと密接な関係があることが明らかになった。

非晶質 GdCo 系スパッタ膜では膜の組成, 磁気モーメント, Curie 温度, 磁気異方性などのほとんどすべての量が再スパッタ効果と密接に結びついている。再スパッタ効果は原子の種類, 基板の温度および雰囲気ガスの種類と圧力など種々の要因で変化する。スパッタ膜の材料開発をさらに進めるためには, この再スパッタ効果を精度よく制御できる技術を開発し, 再スパッタ効果と膜の種々の特性との関係をさらに定量的に検討してゆく必要があると考えられる。

## 参 考 文 献

- 1) P. Chaudhari, J. J. Cuomo and R. J. Gambino: IBM J. Res. Developm. **17** (1973) 66.
- 2) P. Chaudhari, J. J. Cuomo and R. J. Gambino: Appl. Phys. Letters **22** (1973) 337.
- 3) C. H. Bajorek and R. J. Kobliska: IBM J. Res. Developm. **20** (1976) 271.
- 4) J. W. Nielsen: IEEE Trans. Magnetism **MAG-12** (1976) 327.
- 5) P. Dekker: IEEE Trans. Magnetism **MAG-12** (1976) 311.
- 6) R. J. Gambino, P. Chaudhari and J. J. Cuomo: AIP Conf. Proc. **18** (1973) 578.
- 7) N. Heiman, A. Onton, D. F. Kyser, K. Lee and C. R. Guarnieri: AIP Conf. Proc. **24** (1974) 573.
- 8) A. Onton and K. Lee: AIP Conf. Proc. **34** (1976) 328.
- 9) D. Henderson, M. H. Brodsky and P. Chaudhari: Appl. Phys. Letters **25** (1974) 641.
- 10) S. Esho and S. Fujiwara: AIP Conf. Proc. **34** (1976) 331.
- 11) P. Chaudhari and D. C. Cronmeyer: AIP Conf. Proc. **29** (1975) 113.
- 12) G. Suran, R. Krisnan, H. Jouve and R. Meyer: IEEE Trans. Magnetism **MAG-13** (1977) 1532.
- 13) T. Katayama, Y. Koizumi, M. Hirano and T. Tsushima: J. Phys. Soc. Japan **42** (1977) 1057.
- 14) R. J. Gambino, J. Ziegler and J. J. Cuomo: Appl. Phys. Letters **24** (1974) 99.
- 15) T. Mizoguchi, R. J. Gambino, W. N. Hammer and J. J. Cuomo: IEEE Trans. Magnetism **MAG-13** (1977) 1618.

- 16) R. Zwingman, W. L. Wilson, Jr. and H. C. Bourne, Jr.: AIP Conf. Proc. **34** (1976) 334.
- 17) T. Katayama, M. Hirano, Y. Koizumi and T. Tsushima: IEEE Trans. Magnetics **MAG-13** (1977) 603.
- 18) R. Hasegawa, B. E. Argyle and L. J. Tao: AIP Conf. Proc. **24** (1974) 110.
- 19) P. Chaudhari, J. J. Cuomo, R. J. Gambino, S. Kirkpatrick and L. J. Tao: AIP Conf. Proc. **24** (1974) 562.
- 20) B. E. Argyle, R. J. Gambino and K. Y. Ahn: AIP Conf. Proc. **24** (1974) 564.
- 21) R. J. Kobliska and A. Gangulee: AIP Conf. Proc. **24** (1974) 567.
- 22) R. Hasegawa: J. appl. Phys. **46** (1975) 5263.
- 23) R. J. Kobliska, A. Gangulee, D. E. Cox and C. H. Bajorek: IEEE Trans. Magnetics **MAG-13** (1977) 1767.
- 24) R. Hasegawa and R. C. Taylor: J. appl. Phys. **46** (1975) 3606.
- 25) J. Schneider: IBM J. Res. Developm. **19** (1975) 587.
- 26) V. J. Minkiewicz, P. A. Albert, R. I. Potter and C. R. Gnarnieri: AIP Conf. Proc. **29** (1976) 107.
- 27) P. Chaudhari and S. R. Herd: IBM J. Res. Developm. **20** (1976) 102.
- 28) M. Hirano, T. Katayama, Y. Koizumi, M. Kawakami and T. Tsushima: J. Phys. Soc. Japan **42** (1977) 347.
- 29) Y. Nishihara, T. Katayama, Y. Yamaguchi, S. Ogawa and T. Tsushima: Japan. J. appl. Phys. **17** (1978) 1083.
- 30) G. K. Wertheim: *Mössbauer Effect, Principles and Applications* (Academic Press, New York and London, 1964) p. 72.
- 31) D. W. Forester, R. Abbundi, R. Segnan and D. Sweger: AIP Conf. Proc. **24** (1974) 115.
- 32) W. P. Pala, D. W. Forester and R. Segnan: AIP Conf. Proc. **34** (1976) 332.
- 33) N. Heiman, K. Lee and R. I. Potter: AIP Conf. Proc. **29** (1975) 130.
- 34) C. C. Tsuei and H. Lilienthal: Phys. Rev. B **13** (1976) 4899.
- 35) G. Carter and J. S. Colligon: *Ion Bombardment of Solids* (Heinemann Educational Books, London, 1968) p. 323.
- 36) T. Katayama and T. Tsushima: *Proceedings of the Symposium on Structure and Properties of Amorphous Metals*, Iizaka 1977 (Supplement to the Science Reports of the Research Institutes, Tohoku Univ., Series A, 1978) p. 159.
- 37) N. Heiman, N. Kazama, D. F. Kyser and V. J. Minkiewicz: J. appl. Phys. **49** (1978) 366.

- 38) T. Katayama, K. Hasegawa, K. Kawanishi and T. Tsushima: J. appl. Phys. 49 (1978) 1759.
- 39) R. Hasegawa: J. appl. Phys. 45 (1974) 3109.

## 第 8 章 結 論

メスバウアー効果は物質の磁性を微視的に調べる手段として有力なものである。 $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{125}\text{Te}$  のメスバウアー効果を用いて,  $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Mn}$  合金,  $\text{ZrZn}_2(\text{Fe})$ , パイライト型化合物および非晶質  $\text{GdCo}$  系スパッタ膜の磁性を微視的に解明することを行った。得られた主な結果をまとめるとつぎのようになる。

### (1) $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$

$^{57}\text{Fe}$  の内部磁場は,  $^{57}\text{Fe}$  の最近接位置にくる  $\text{Cr}^{3+}$  の数の分布により分布している。スペクトルの微細構造を解析した結果,  $\text{Cr}^{3+}$  は試料全体にはほぼ一様に分布していることが明らかになった。内部磁場の温度変化は局所的分子場理論でよく説明されることが示され, 超交換相互作用  $J_{\text{Fe-Fe}}$ ,  $|J_{\text{Fe-Cr}}|$ ,  $J_{\text{Cr-Cr}}$  の大きさが求められた。Néel 温度の  $\text{Cr}$  濃度変化は定性的には分子場理論で説明される。 $^{57}\text{Fe}$  の位置につくられる supertransferred hyperfine field は, 1 個の  $\text{Fe}^{3+}$  による大きさは低温で  $(8.6 \pm 0.5)\text{kOe}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  による大きさは  $(-0.5 \pm 1)\text{kOe}$  であった。超交換相互作用  $J_{\text{Fe-Cr}}$  の符号は STHF の符号からは決めることができなかった。観測された内部磁場の  $\text{Cr}$  濃度変化から  $\text{Cr}$  による局所的環境効果を分離した。その結果,  $^{57}\text{Fe}$  の内部磁場は  $\text{Cr}$  濃度が 80% を越すと非局所的効果により急激に増加することが明らかになった。この非局所的な効果による内部磁場の増加は低温における  $\text{Fe}$  スピンの縮みが消えたためで,  $\text{TbFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  中の  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$  の結合が強磁性的であることが結論できた。 $\text{TbFeO}_3$  中の  $\text{Fe}^{3+}$  のスピンの縮みは  $(3.5 \pm 0.9)\%$  と求まり, 理論的に予想される値に非常に近いことがわかった。

### (2) $\beta\text{-Mn}$ 合金

$\text{Fe}$  および  $\text{Sn}$  を含む  $\beta\text{-Mn}$  合金の  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  のメスバウアー効果の測定を行った。 $\text{Fe}$  は約 80% が site I に入り,  $\text{Sn}$  はほとんどすべて site II に入っていると考えられる。4.2K の  $\text{Sn}$  の内部磁場は 0 から 100kOe までの広い分布を持っている。平均内部磁場は  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sn}$  両方とも格子定数が大きくなると増加する。 $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x$  中の  $^{57}\text{Fe}$  の 4.2K での内部磁場は  $x \geq 0.02$  で現われ, その大きさは約 10kOe である。 $\beta\text{-Mn}$  中の  $\text{Fe}$  には大きな局在モーメントはない。金属鉄を基準としたアイソマーシフトは  $-0.23\text{mm/sec}$  と大きな負の値を示し,  $\text{Fe}$  の d 電子は  $\text{Mn}$  の d バンド中に移動している可能性が強いことが明らかになった。

$\beta\text{-Mn}$  合金に誘起される反強磁性と  $\text{Mn}$  の d バンド中の電子数および格子定数との関係をくわしく調べた。3d 遷移金属との合金では  $\text{Mn}$  の磁気モーメントの大きさ, Néel 温度ともに d 電子数で決められる。すなわち, これらの合金では格子ののびが小さいため反強磁性は d 電子数の増加により誘起されていることが明らかにされた。 $\text{Sn}$  を入れて格子定数を大きくした合金では, Néel 温度は d 電子数の効果と格子ののびの効果の和で表わされることが示された。

これらの結果から,  $\beta\text{-Mn}$  合金の反強磁性は d 電子の増加および格子定数ののびの二つの効果に



より誘起されることが結論された。

### (3) $\text{ZrZn}_2(\text{Fe})$

過圧電子強磁性体  $\text{ZrZn}_2$  中の Fe の状態をメスbauer効果により調べた。その結果 Fe は Zn の格子点に入っていることおよび Fe の磁気モーメントの大きさは  $\sim 0.02\mu_B$  ではっきりとした局在磁気モーメントは存在しないこと、などが明らかになった。 $\text{ZrZn}_2$  中の Fe が巨大磁気モーメントを誘起しない理由は Fe の位置に大きな局在磁気モーメントがないためであることが示された。

### (4) パイライト型化合物

パイライト型の 3d 遷移金属カルコゲナイド中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスbauer効果および  $\text{MnTe}_2$  中の  $^{125}\text{Te}$  のメスbauer効果の測定を行った。 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  中の  $^{57}\text{Fe}$  および  $\text{MnTe}_2$  中の  $^{125}\text{Te}$  のメスbauer効果は、メスbauer効果が磁気構造に関して中性子回折実験では簡単に得られない情報を提供してくれることを明らかにした。得られた主な結果はつぎのとおりである。

Mn 化合物を除くパイライト型 3d 遷移金属カルコゲナイド中の Fe は 2 価の低スピン状態にある。2 価の低スピン状態の Fe のアイソマーシフトは原子間距離および陰イオンの電気陰性度の効果で説明でき、両者の寄与は同程度の大きさであることが明らかにされた。四極子分裂の大きさはまわりのイオン配置に依存し、格子の内部パラメータにほぼ比例して変化することが示された。

$\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  は  $x$  をふやしてゆくと  $x \sim 0.5$  付近で半導体から金属に転移する。 $^{57}\text{Fe}$  のメスbauer効果により、金属相、半導体相ともに non-collinear な fcc の第 1 種の磁気構造を持っていることが明らかにされた。Ni スピンと電場勾配の主軸とのなす角  $\theta$  は 4.2K で  $20^\circ \sim 30^\circ$  であった。 $\text{NiS}_2$  の  $\theta$  は温度が上昇すると 30K で急に減少し  $\sim 12^\circ$  になる。 $\text{NiS}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$  の  $\theta$  は温度上昇とともに連続的に減少してゆく。また、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  中の Ni のモーメントは Se 濃度  $x$  の増加とともに減少し  $x \sim 1$  で消えるが、金属および半導体相の境界でも不連続な変化は見られなかった。Ni の磁気モーメントは局所的な環境効果により消失するのではなく、すべての Ni モーメントがほぼ一様に減少してゆくことが明らかにされた。

$\text{CoS}_2$  と同じ d 電子数を持つ  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  は、格子定数はほぼ  $\text{CoS}_2$  と同じであるが、内部パラメータは広い分布を持っており、Fe の格子点での平均内部パラメータは  $\text{FeS}_2$  と  $\text{CoS}_2$  の中間の値であることが示された。 $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_2$  中に長距離の磁気秩序は存在していないと考えられるが  $^{57}\text{Fe}$  の位置には約 6kOe の内部磁場が観測された。

$T_N \sim 90\text{K}$  と考えられていた  $\text{CoSe}_2$  中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスbauerアスペクトルには 90K 以下でも磁気的分裂は観測されず、低温まで磁気秩序が存在しないことが示された。

$\text{MnTe}_2$  ( $T_N = 85\text{K}$ ) 中の  $^{125}\text{Te}$  のメスbauer効果により、磁気構造は non-collinear な第 1 種構造であり、Mn スピンと電場勾配の主軸との角度は 60K 以下で  $\sim 30^\circ$  をなし、60K を越えると急に減少し約 70K で  $0^\circ$  となることが明らかになった。4.2K から温度を上げてゆくと、60K を越えた温度で内部磁場の大きさは 120kOe から 70kOe まで突然減少し、また四極子分裂の大きさも約  $-6\text{mm/sec}$  から  $-8\text{mm/sec}$  まで突然減少することが観測された。その結果 60K で格子の内部パラメータの変化を伴う相転移が存在する可能性が強いということが明らかにされた。

### (5) GdCo 系スパッタ膜

GdCo 系のスパッタ膜では、基板にバイアス電圧を加えてスパッタリングを行うと、膜の表面から Gd 原子が再スパッタされそれとともに磁気異方性も変化する。そこで GdFe スパッタ膜のメスbauer効果を測定し、再スパッタ効果の微視的解明を行った。その結果、基板にバイアス電圧を加えて GdT 膜のスパッタリングを行うと、環境選択性再スパッタ効果が起き、まわりを T 原子のみに囲まれた Gd が優先的に再スパッタされてくることが明らかになった。この環境選択性再スパッタ効果は T—T, Gd—T, Gd—Gd 対分布に異方性をつくり出す。計算の結果、T—T 対の膜に平行なものと垂直なものの差は  $10^{20} \sim 10^{21}$  対/cm<sup>3</sup> になり、GdCo 膜の磁気異方性の大きさを十分説明できることが明らかになった。3 元系 GdCoMo および GdCoCu 膜の垂直磁気異方性の大きさは、Mo が再スパッタされにくい原子であることおよび Cu は Gd と同様に再スパッタされやすい原子であることを考慮すると Co—Co 対分布の異方性で説明できることが示された。また GdCoMo 膜における磁気異方性の熱的安定性は Mo が再スパッタされにくい原子であることと密接な関係があることがわかった。この結果、希土類・3d 遷移金属合金の非品質スパッタ膜の性質を決めることに、環境選択性再スパッタ効果が非常に重要な役割を持っていることが明らかにされた。

メスbauer効果によりいくつかの磁性体の研究を行い、これらの磁性解明のための重要な知見を得ることができた。また、物質の磁性を微視的に解明する手段として、メスbauer効果がどのように役立つかを示すことができた。

## 謝 辞

本研究は電子技術に関する特別研究の一部として電子技術総合研究所基礎部小川信二低温物理研究室長の御指導の下に行われたものであります。研究を遂行するにあたり終始懇切なる御指導と御鞭撻をいただき深く感謝いたします。また、低温物理研究室脇信也主任研究官には、パイライト型化合物、 $\text{ZrZn}_2$  および  $\beta\text{-Mn}$  合金の磁化測定についての御援助ならびに有益な御討論をいただき心から感謝いたします。

メスバウアー効果の実験をはじめるとは、作道恒太郎基礎部長、中村彬量子計測研究室長および前川稗電子物理研究室長の御世話になりました。中村室長にはその後も暖かい激励を受けました。また、放射線の取り扱いをはじめるとは、放射能研究室の山良治研究室長および木村美和子主任研究官の御指導を受けました。非晶質  $\text{GdCo}$  系スパッタ膜の研究では、磁性材料研究室対馬立郎室長、片山利一主任研究官および低温物理研究室山口祐二主任研究官の御協力・御討論をいただきました。 $\beta\text{-Mn}$  合金の研究では、大阪大学朝山邦輔助教授および神戸大学小原孝夫博士に試料作成についての御指導および NMR の実験結果の提供と御討論をいただきました。また、パイライト型化合物中の高压合成試料は名古屋大学安達健五教授に提供していただきました。ここに、これらの多くの方々の御協力に深く感謝いたします。

本研究をまとめるにあたっては、京都大学工学部田中哲郎教授ならびに中村陽二教授の御指導をいただくとともに石黒武彦固体物性研究室長の暖かい激励を受けました。ここに心から感謝の意を表わします。

### 1: くり返しの最終段におけるパラメータの変化

- 2: 印刷しない
- 3: 各くり返し段でのパラメータの変化
- 4: 0と3を合わせたもの

7) ブランクカード : [22F3.0]

4), 5)で与えたパラメータに通し番号をつけて, 初期値に固定したいパラメータの番号を与える。このパラメータがないときはブランクカードを入れる。

8) AREA 1. -1. : [A4, 10F6.0]

WDTH 1. -1.

吸収線のパラメータの変化分の間に関係を持たせる。各吸収線の線幅の変化分を  $\Delta W_1$ ,  $\Delta W_2$ , ..... とすると

WDTH  $a \ b \ c \ \dots$

は,  $a \cdot \Delta W_1 + b \cdot \Delta W_2 + c \cdot \Delta W_3 + \dots = 0$  となるように線幅の変化分を定める。AREA で面積を, POSN で位置を決める。この例では, 5) と 8) により 2 本の吸収線の強度および線幅が等くなるように制約が加えられている。

9) PLOT 15.0 25.0 1.0 : [A4, 3F10.0]

XY プロッタを動作させる。数字は縦軸と横軸の長さおよび描き方を与える。描き方の指定は

$$\begin{cases} 0 & : \text{データ点と合成曲線を描く} \\ 0 \text{ 以外} & : \text{データ点, 合成曲線と各吸収線を描く} \end{cases}$$

である。

10) EXIT : [A4]

新しいタイトルカードを読ませる。

```

C   A PROGRAMME FOR RESOLVING MOSSBAUER SPECTRA
      DIMENSION Y(1024),Z(1024),w(1024),F(1024)
      DIMENSION A(28),B(28),C(28,28),COV(28,28),D(28),DELTA(28),
*      R(28),T(28,28)
      DIMENSION BUFF(1024)
C   ----- INHERANT CONSTANT -----
C   FIXB=      MAXIMUM NUMBER OF ITERATIONS
C   FIXD=      EPSILON USED FOR THE CONVERGENCE-CRITERION
      FIXB= 10,
      FIXD= 1.E-6
C   *****
      DIMENSION DFL(4),FMT(20),TITLE(20),XSQ(4)
      DOUBLE PRECISION A,AA,B,BB,C,C1,C2,C3,CHISQ,COV,CRIT,D,DELTA,DF,
*      DFL,E,EPSILO,F,G,H,PI,T,TEST,U,X,XM,XSQ,
*      Y,Z,W,FA
      INTEGER ADDR,CONSTR,P,Q,R,STREAM,STAGE,SW,V,V1
      COMMON Y,Z,F,P,PI,V,V1,B,COV,CHISQ,CONSTR
      DATA AREA,DATA,ESTM,EXIT,FIX,PLOT,POSN,WDTH
*      /4HAREA,4HDATA,4HESTM,4HEXIT,4HFIX ,4HPLOT,4HPOSN,4HWDTH/
      CALL PLOTS(BUFF,1024)
      PI=3.14159265358979
      EPSILO=1.D-10
C   ----- READ TITLE -----
1 READ(5,281,END=248) TITLE
281 FORMAT(20A4)
      WRITE(6,800) TITLE
C   ----- READ COMMAND CARDS -----
500 Sw=-1
      ASSIGN 82 TO MESS1
      READ(5,581,END=248) FF,AA,BB,CC,DD
581 FORMAT(A4,4F10,0)
      IF(FF.EQ.DATA) GO TO 201
      IF(FF.EQ.ESTM) GO TO 212
      IF(FF.EQ.FIX ) GO TO 545
      IF(FF.EQ.PLOT) GO TO 241
      IF(FF.EQ.EXIT) GO TO 247
      WRITE(6,49)FF
49 FORMAT(28H0COMMAND CARD BEGINNING WITH,3X,A4,32H NOT RECOGNIZED
* , CARD IGNORED )
      GO TO 500
C   ----- EXIT -----
247 WRITE(6,801)FF
      GO TO 1
248 STOP
C   ----- PLOT THE SPECTRUM -----
241 DD=200,DO=DSQRT(CHISQ/B(1))
      DDD=P
      DD=DD/DSQRT(DDD)
      WRITE(6,801)FF,AA,BB,CC,DD
      CALL XYPLOT(AA,BB,CC,DD)
      GO TO 500
C   ----- READ SPECTRUM -----
201 IA=AA
      IB=BB
      P=IB-IA+1
      IF(CC.EQ.1024.) ADDR=1035
      IF(CC.EQ.512.) ADDR=518
      IF(CC.EQ.256.) ADDR=259
      WRITE(6,801) FF,AA,BB,CC,DD
      STAGE=0

```

```

      MA=1
      MB=-100
      NI=0
      CALL FOPTRL(KKK)
282 MB=MB+I01
213 NI=NI+1
      IF(NI.GT.ADDR) GO TO 208
      CALL FOPTRL(KKK)
      IF(NI.EQ.MB) GO TO 282
      Y(MA)=KKK
      MA=MA+1
      GO TO 213
208 IF(IA.EQ.0) GO TO 210
      DO 209 I=1,P
      Y(I)=Y(I+IA-1)
209 CONTINUE
C -----PIC UP DROP CHANNELS -----
210 E=0.05
      DO 205 I=1,P-1
      IF(I.GT.3) GO TO 203
      X=(Y(I+1)+Y(I+2))/2.
      DX=(X-Y(I))/X
      IF(ABS(DX).LT.E) GO TO 205
      X=(Y(I+2)+Y(I+3))/2.
      DX=(X-Y(I))/X
      IF(ABS(DX).LT.E) GO TO 205
      Y(I)=X
      GO TO 205
203 X=(Y(I-2)+Y(I-1))/2.
      DX=(X-Y(I))/X
      IF(ABS(DX).LT.E) GO TO 205
      X=(Y(I-1)+Y(I+1))/2.
      DX=(X-Y(I))/X
      IF(ABS(DX).LT.E) GO TO 205
      Y(I)=X
205 CONTINUE
      DD=DD*(1.0E+6)
      DO 211 I=1,P
      Y(I)=Y(I)+DD
211 W(I)=1./DSQRT(Y(I))
      WRITE(6,10)(Y(I),I=1,P)
10  FORMAT(1H .7X,10F12.0)
      GO TO 500
C ----- READ PARAMETER -----
212 N=AA
      V=3+3*N
      V1=4
      READ(5,283)(B(I),I=1,V)
283 FORMAT(3F10.0)
      WRITE(6,801)FF,AA
      WRITE(6,808)(S(I),I=1,V)
      DO 284 I=6,V,3
284 IF(B(I).LT.0.) B(I)=-B(I-1)*B(I)*PI/2.
      GO TO 500
C ----- READ CONSTRAINT SPECIFICATION AND SET UP MATRIX T -----
545 IF(BB.EQ.0.) BB=FIXB
      DD=EXP10(-DD)
      IF(DD.EQ.1.) DD=FIXD
      WRITE(6,805) FF,AA,BB,CC,DD

```

```

    STAGE=STAGE+1
    CONSTR=AA
    NIT=BB
    ICC=CC
    IF(ICC.EQ.0.) ICC=4
    TRACE=0.
    IF(CC.GE.3.) TRACE=1.
    CRIT=DD
    DF=1.
    ASSIGN 84 TO MESS2
    Q=V-CONSTR
    IF(CONSTR)99.3,501
501 IF(Q)99.99,506
506 DO 502 I=1,V
502 R(I)=0
C ----- READ CONSTRAINED PARAMETERS -----
C --- ZERO OR BLANK IMPLIES THAT A LINEAR COMBINATION FOLLOWS --
    READ(5,582)(A(I),I=1,CONSTR)
582 FORMAT(22F3,0)
    LC=0
    DO 504 I=1,CONSTR
    ASSIGN 87 TO MESS2
    IF(A(I)) 99.505,541
541 M=A(I)
    IF(V=M)99.542,542
542 ASSIGN 86 TO MESS2
    IF(R(M).EQ.1) GO TO 99
C ----- R(I)=1 : IF PARAMETER I IS FULLY CONSTRAINED -----
    R(M)=1
    GO TO 504
505 LC=LC+1
504 CONTINUE
    ICO=CONSTR-LC
    IF(ICO.EQ.0) WRITE(6,810)
    IF(ICO.GT.0) WRITE(6,810)(A(I),I=1,ICO)
C ----- SET UP T WITH CONSTRAINTS IN BOTTOM ROWS -----
    L=V
    DO 511 M=1,V
    IF(R(M))511,511,524
524 DO 512 I=1,V
512 T(L,I)=0.
    T(L,M)=1.
    L=L-1
511 CONTINUE
C ---- READ THE LC CONSTRAINTS WHICH ARE SPECIFIED AS LINEAR COMBINATION
C AND STORE THEM IN T, AFTER NORMALIZATION -----
    IF(LC)530,530,532
532 ASSIGN 88 TO MESS2
    DO 507 LCI=1,LC
    READ(5,583)AAA,(D(M),M=1,N)
583 FORMAT(A4,10F6,0 / (4X,10F6,0))
    WRITE(6,811) AAA,(D(M),M=1,N)
    FA=0.
    DO 531 I=1,N
531 FA=FA+D(I)*D(I)
    FA=1.00/DSORT(FA)
    LCQ=0
    IF(AAA.EQ.POSN)LCQ=V1
    IF(AAA.EQ.WDTH)LCQ=V1+1

```



```

      IF(AAA.EQ,AREA)LCQ=V1+2
      IF(LCQ)99,99,534
534 DO 535 I=1,V
535 T(L,I)=0.
      J=1
      DO 536 I=LCQ,V,3
      T(L,I)=FA*D(J)
536 J=J+1
507 L=L-1
C--- ORTHOGONALISE AND THEN ADD ONE UNCONSTRAINED ROW AT A TIME AND
C   ORTHOGONALISE TO CONSTRAINTS AND OTHER UNCONSTRAINED VARIABLES ---
530 ASSIGN 86 TO MESS2
      M=V+1
      L1=Q+LC+1
      LCI=L1-1
      DO 515 J=1,LCI
      L1=L1-1
537 K=L1+1
      IF(L1-Q) 527,527,510.
527 M=M-1
      IF(R(M))528,528,527
528 DO 529 I=1,V
529 T(L1,I)=0.
      T(L1,M)=1.
C IF THERE ARE NO LINEAR COMBINATIONS, ORTHOGONALIZATION IS UNNECESSARY
      IF(LC)515,515,510
510 IF(K.GT.V) GO TO 515
      DO 514 L2=K,V
      G=0.
      DO 516 I=1,V
516 G=G+T(L1,I)*T(L2,I)
      IF(DABS(G)-EPSILO) 514,514,517
517 IF(1.D0-EPSILO-DABS(G))515,526,526
C--- IF G=1, AND L1.GT.Q THEN THE CONSTRAINTS ARE NOT INDEPENDENT ---
C--- IF G=1, AND L1.LE.Q THEN THE CURRENT ROW MUST BE REPLACED -----
518 IF(L1-Q)537,537,99
526 H=1.D0/DSQRT(1.D0-G*G)
      DO 538 I=1,V
538 T(L1,I)=H*(T(L1,I)-G*T(L2,I))
514 CONTINUE
515 CONTINUE
C" ---- CALCULATE MATRIX COV OF DERIVATIVE PRODUCTS
C   AND VECTOR D OF DERIVATIVES*DEVIATIONS -----
      3 SW=0
      IT=1
300 CHISQ=0.
      DO 302 I=1,V
      DO 303 L=1,V
303 COV(I,L)=0.
302 D(I)=0.
      X=1.
      M=1
      F(1)=0.
C   ----- CALCULATE FUNCTION AND DERIVATIVES -----
306 BB=(1.D0+X*(B(2)+B(3)*X))
      DO 358 I=V1,V,3
      C1=2.D0*(X-B(I))/B(I+1)
      C2=-2.D0/(1.D0+C1*C1)
      C3=C2/(PI*B(I+1))

```

```

A(I+2)=W(M)*C3*B8
C4=-2.00*A(I+2)*B(I+2)/B(I+1)
A(I)=C1*C2*C4
A(I+1)=0.500*(C1*A(I)+C4)
F(M)=F(M)+C3*B(I+2)
358 CONTINUE
FA=B(1)+F(M)
F(M)=-F(M)*100.00/B(1)
C F(M) IS A THEORETICAL VALUES OF SUM OF LORENTZIANs
C1=W(M)*FA
A(1)=W(M)*B8
A(2)=X*C1
A(3)=X*A(2)
FA=FA*B8
Z(M)=W(M)*(Y(M)-FA)
CHISQ=CHISQ+Z(M)*Z(M)
DO 305 K=1,V
IF(R(K).EQ.1) GO TO 305
DO 307 L=1,K
307 COV(K,L)=COV(K,L)+A(K)*A(L)
D(K)=D(K)+Z(M)*A(K)
305 CONTINUE
IF(M.EQ.P) GO TO 400
X=X+1.
M=M+1
F(M)=0.
GO TO 306
400 IF(IT.EQ.1) GO TO 424
IF(ID.NE.1) RETURN TO DAMPING PROCEDURE
GO TO (454,452,453),ID
C TEST FOR DIVERGENCE -- DIVERGING. ENTER DAMPING PROCEDURE
454 IF(XSQ(1)-CHISQ)451,451,421
451 DFL(1)=0.
DFL(3)=DF
XSQ(3)=CHISQ
DFL(2)=DF/3.00
ID=2
AA=DFL(2)-DF
459 DO 447 I=1,V
447 B(I)=B(I)+AA*DELTA(I)
GO TO 300
452 XSQ(2)=CHISQ
ID=3
C ESTIMATE VALUE OF DF TO MINIMIZE CHISQ
C1=XSQ(3)-XSQ(2)
C2=XSQ(2)-XSQ(1)
DFL(4)=DFL(2)*(C1-8.00*C2)/(2.00*(C1-2.00*C2))
AA=DFL(4)-DFL(2)
GO TO 459
C FIND OF WHICH GIVES BEST CHISQ
453 AA=CHISQ
K=4
XSQ(K)=CHISQ
DO 455 I=1,3
IF(AA-XSQ(I))455,455,456
456 AA=XSQ(I)
K=I
455 CONTINUE
IF(TRACE)458,457,458

```

```

458 WRITE(6,481)(DFL(I)*XSQ(I),I=1,4)
481 FORMAT(32HGDAMPING FACTOR      CHI SQUARED ,/
      *(1H , OPF11.4, 7X, 1PE16.8))
457 GO TO (412,462,462,461), K
C      K=1, CHI SQUARED CANNOT BE IMPROVED, EXIT
C      K=2 OR3, RECOMPUTE MATRIX(WHICH HAS BEEN OVERWRITEN) AND CONTINUE
C      K=4, LAST VALUE OF DF WAS BEST (CONTINUE IF IT IS POSITIVE
412 SW=3
      GO TO 32
461 DF=DFL(4)
      IF(DF)412,412,423
462 IO=1
      AA=DFL(K)-DFL(4)
      DF=DFL(K)/3.D0
      GO TO 459
C      CONVERGING
421 DF=3.D0*DF
      IF(DF-1.)423,423,424
424 DF=1.
423 IO=1
      XSQ(IO)=CHISQ
C      OBTAIN UPPER HALF OF COV FROM LOWER
401 DO 402 I=1,V
      DO 402 J=1,I
402 COV(J,I)=COV(I,J)
C      TRANSFORM MATRIX COV INTO VECTOR SPACE OF UNCONSTRAINED PARAMETERS
      IF(CONSTR)403,403,404
404 DO 405 J=1,V
      DO 405 L=1,W
      AA=0.
      DO 431 K=1,V
431 AA=AA+COV(J,K)*T(L,K)
405 C(J,L)=AA
      DO 406 I=1,W
      DO 406 L=1,I
      AA=0.
      DO 432 J=1,V
432 AA=AA+T(I,J)*C(J,L)
      COV(I,L)=AA
406 COV(L,I)=AA
C      INVERT COV TO GET VARIANCE-COVARIANCE MATRIX
403 CALL MB01B(COV,0,SW)
      IF(SW)437,436,437
437 ASSIGN 83 TO MESS1
      GO TO 99
C      TRANSFORM BACK TO GET COVARIANCE MATRIX W.R.T. ORIGINAL PARAMETERS
436 IF(CONSTR)407,407,408
408 DO 409 J=1,W
      DO 409 L=1,V
      AA=0.
      DO 433 K=1,W
433 AA=AA+COV(J,K)*T(K,L)
409 C(J,L)=AA
      DO 410 I=1,V
      DO 410 L=1,I
      AA=0.
      DO 434 J=1,W
434 AA=AA+T(J,I)*C(J,L)
      COV(L,I)=AA

```

```

410 COV(I,L)=AA
C   OBTAIN DELTA=COV*D
407 DO 411 I=1,V
    DELTA(I)=0.
    DO 435 J=1,V
435  DELTA(I)=DELTA(I)+COV(I,J)*D(J)
411 CONTINUE
C   TEST FOR CONVERGENCE
413 TEST=0.
    DO 414 I=1,V
        IF(DELTA(I))415,414,415
415  TEST=TEST+DELTA(I)*DELTA(I)/DABS(COV(I,I))
414 CONTINUE
    SW=0
    IF(TEST.LT.CRIT)SW=1
C   TRACE PROGRESS OF CONVERGENCE
    IF(TRACE)418,419,418
418  IF(IT-1)417,440,417
440  WRITE(6,80) TITLE,STAGE
417  WRITE(6,480) IT,CHISQ,TEST,DF,(I,B(I),DELTA(I),I=1,V)
480  FORMAT(/ 12H  ITERATION, I3 /
    *16H  CHI SQUARED = , 1PE16.8 ,16H  TEST VALUE =, E16.8 ,
    *21H  DAMPING FACTOR =, OPF7.4, /
    *3(40H  PARAMETER VALUE      CORRECTION  ),
    */5X, I3, F12.3,F15.3 / 5X, I3, F12.6, F15.9,
    *10X,I3, F12.9,F15.9/(5X,2(I3,F12.6,F15.6, 10X),I3,F12.0,F15.1))
    IF(TRACE.EQ.0.) GO TO 981
C   ADJUST PARAMETERS
419  DO 425 I=1,V
425  B(I)=B(I)+DF*DELTA(I)
C----- VALUES OF SW 0 NORMAL, 1 CONVERGED, 2 FAILED TO CONVERGE,
C          3 DIVERGING OR OVERFLOW IN MATRIX INVERSION -----
32  IF(SW) 5,4,5
4   IF(IT-NIT)6,7,7
6   IT=IT+1
   GO TO 300
7   SW=2
C   ----- PRINT RESULTS -----
5   GO TO (984,983,981,985),ICC
983 IF(SW.EQ.3) GO TO 985
984 WRITE(6,986) STAGE
986 FORMAT(1H0,5HSTAGE,I2)
   IF(ICC.EQ.1) GO TO 417
981 GO TO (986,987,985),SW
986 WRITE(6,61)
   GO TO 988
987 WRITE(6,62)
988 IF(ICC.NE.2) GO TO 990
   WRITE(6,64) IT,CONSTR,TEST
990 WRITE(6,813)
   GO TO 500
985 WRITE(6,80) TITLE,STAGE
   GO TO (53,54,55),SW
53  WRITE(6,61)
   GO TO 56
54  WRITE(6,62)
   GO TO 56
55  WRITE(6,63)
56  WRITE(6,64) IT,CONSTR,TEST

```

```

      GO TO (52,52,74),SW
52  WRITE(6,999)P
999 FORMAT(1H0,7HSCAN  =,14//)
      CALL RESULT
      WRITE(6,812)
      GO TO 500
C  ----- ERROR MESSAGES -----
99  WRITE(6,80)TITLE,STAGE
80  FORMAT(1H1, 20A4 / 6H0STAGE, 12)
      GO TO MESS1, (82,83)
62  WRITE(6,42)
      GO TO MESS2, (84,86,87,88)
83  WRITE(6,43)
      GO TO 79
84  WRITE(6,44)
      GO TO 79
86  WRITE(6,46)
      GO TO 79
87  WRITE(6,47)
      GO TO 79
88  WRITE(6,48) AAA
79  WRITE(6,85)
85  FORMAT(19H0SPECTRUM ABANDONED
78  READ(5,75,END=248)FF
75  FORMAT(A4)
      IF(FF.EQ.EXIT) GO TO 1
      GO TO 78
C  -----
61  FORMAT(22H0PROCESS HAS CONVERGED)
62  FORMAT(31H0PROCESS HAS FAILED TO CONVERGE)
63  FORMAT(21H0PROCESS IS DIVERGING)
64  FORMAT(6H AFTER,13,16H ITERATIONS WITH,13,12H CONSTRAINTS,
      *14X,12HTEST VALUE =,E16.8)
42  FORMAT(34H0ERROR IN CONSTRAINT SPECIFICATION)
43  FORMAT(29H0OVERFLOW IN MATRIX INVERSION /
      *36H DRASTIC DIVERGENCE OR PROGRAM ERROR)
44  FORMAT(47H NUMBER OF CONSTRAINTS IS NEGATIVE OR TOO LARGE)
46  FORMAT(32H CONSTRAINTS ARE NOT INDEPENDENT)
47  FORMAT(33H PARAMETER NUMBER IS OUT OF RANGE)
48  FORMAT(17H CONSTRAINT NAME * A4, 15H NOT RECOGNIGED)
800 FORMAT(7H1***      ,20A4)
801 FORMAT(7H ***      ,A4,4F10.0)
805 FORMAT(7H ***      ,A4,3F10.0,1PE10.1)
808 FORMAT(7H ***      ,F10.0,F10.2,F10.4/(7H ***      ,2F10.2,F10.0))
810 FORMAT(7H ***      ,22F3.0)
811 FORMAT(7H ***      ,A4,10F6.2/(4H *** ,7X,10F6.2))
812 FORMAT(1H0////)
813 FORMAT(1H0)
C  -----
      END

C  -----
C  -----
C  -----
C  SUBROUTINE
C  SUBROUTINE MB01B(A,M,SW)
C  DIMENSION A(28,28),IND(28),C(28)
C  DOUBLE PRECISION A,AMAX,W,DIV,W1,C,STO

```

```

      INTEGER SA
      SW=0
      M1=M-1
      AMAX=0.
      DO 32 I=1,M
        IND(I)=I
        IF(DABS(A(I,1))-DABS(AMAX)) 32,32,31
31    AMAX=A(I,1)
        IMAX=I
32    CONTINUE
      ASSIGN 38 TO JUMP
      DO 41 J=1,M1
        IF(IMAX-J) 35,35,33
33    IW=IND(IMAX)
        IND(IMAX)=IND(J)
        IND(J)=IW
        DO 34 K=1,M
          W=A(IMAX,K)
          A(IMAX,K)=A(J,K)
          A(J,K)=W
34    CONTINUE
35    J1=J+1
        GO TO JUMP,(36,38)
36    J2=J-1
        DO 37 I=J1,M
          DO 45 K=1,J2
45    A(J,I)=A(J,I)-A(J,K)*A(K,I)
37    CONTINUE
38    DIV=AMAX
        AMAX=0.
        ASSIGN 36 TO JUMP
        IF(DIV) 60,61,60
60    DO 40 I=J1,M
          A(I,J)=A(I,J)/DIV
          DO 42 K=1,J
42    A(I,J+1)=A(I,J+1)-A(I,K)*A(K,J+1)
          IF(DABS(A(I,J1))-DABS(AMAX)) 40,40,39
39    AMAX=A(I,J1)
        IMAX=I
40    CONTINUE
41    CONTINUE
      DO 13 I1=1,M1
        I=M+1-I1
        I2=I-1
        DO 11 J1=1,I2
          J=I2+1-J1
          J2=J+1
          W1=-A(I,J)
          IF(I2-J2)10,9,9
          DO 43 K=J2,I2
43    W1=W1-A(K,J)*C(K)
10    C(J)=W1
11    CONTINUE
        DO 12 K=1,I2
          A(I,K)=C(K)
12    CONTINUE
13    CONTINUE
      DO 22 I1=1,M
        I=M+1-I1

```

```

      I2=I+1
      W=A(I,I)
      DO 20 J=1,M
      IF(I-J)14,15,16
14    W1=0.
      GO TO 17
15    W1=1.
      GO TO 17
16    W1=A(I,J)
17    IF(I1-1)19,19,18
18    DO 44 K=I2,M
44    W1=W1-A(I,K)*A(K,J)
19    C(J)=W1
20    CONTINUE
      IF(W)62,61,62
62    DO 21 J=1,M
      A(I,J)=C(J)/W
21    CONTINUE
22    CONTINUE
      DO 26 I=1,M
23    IF(IND(I)=1)24,26,24
24    J=IND(I)
      DO 25 K=1,M
      STO=A(K,I)
      A(K,I)=A(K,J)
      A(K,J)=STO
25    CONTINUE
      ISTO=IND(J)
      IND(J)=J
      IND(I)=ISTO
      GO TO 23
26    CONTINUE
99    RETURN
61    S=3
      RETURN
      END

```

```

C      --- SUBROUTINE RESULTS -----
      SUBROUTINE RESULT
      DIMENSION Y(1024),Z(1024),F(1024),A(28),B(28),COV(28,28)
      DIMENSION C(200),CHAR(10)
      DOUBLE PRECISION A,AA,B,CHISQ,COV,PI,Z,X,FA,Y,F
      REAL MINUS
      INTEGER CONSTR,P,V,V1,0
      COMMON Y,Z,F,P,PI,V,V1,B,COV,CHISQ,CONSTR
      DATA CHAR(1),CHAR(2),CHAR(3),CHAR(4),CHAR(5),CHAR(6),
      *CHAR(7),CHAR(8),CHAR(9),CHAR(10), MINUS,PLUS,SPACE
      */1H1,1H2,1H3,1H4,1H5,1H6,1H7,1H8,1H9,1H0,1H+,1H- /
C      ----- WRITE PARAMETERS M.M. -----
904    DO 902 I=1,V
902    A(I)=DSQRT(COV(I,I))
      WRITE(6,964)(B(I),A(I),I=1,3)
964    FORMAT(11H0BASELINE =,F9,0,36X,18HSTANDARD DEVIATION, F8,2 /17H0BA
      *SELINE DRIFT =, 6PF7.2, 19H P.P.M. PER CHANNEL,13X,18HSTANDARD DEV
      *IATION, F8,2 /24H0QUADRATIC COEFFICIENT =,F12,9,20X,
      *18HSTANDARD DEVIATION, F15,9/)
      WRITE(6,982)

```

```

982 FORMAT(45HLINE          POSITION          S.D.          WIDTH
*37H          S.D.          INTENSITY          S.D.          ,
*40H          *          REL.INT.          AMPL.)
SUM=0.
DO 901 I=V1,V,3
901 SUM=SUM+B(I+2)
L=0
DO 906 I=V1,V,3
L=L+1
K=I+2
RELINT=100.*B(K)/SUM
AMPL=(2./P;)*B(K)/B(I+1)
906 *WRITE(6,965)L,(B(J),A(J),J=I,K),RELINT,AMPL
965 FORMAT(1H0,I3,2(F14.3,F11.3),F15.0,F13.0,10X,1H*,
*F15,1,2X,F12.0)
FA=100.*SUM/B(1)
*WRITE(6,966)FA
966 FORMAT(42H0TOTAL ABSORPTION AREA(PERCENT*CHANNELS) =,F10,3)
C --- OBTAIN CHI SQUARED PERCENTAGE POINTS -----
269 L=P-V+CONSTK
IF(L-100)910,910,911
911 G=L
FA=SQRT(G)
C(1)=G+2.326*FA+0.853
C(2)=G+3.289*FA+2.205
C(3)=G+4.37*FA+4.15
*WRITE(6,966)CHISQ,L,C(1),C(2),C(3)
966 FORMAT(14H0CHI SQUARED =, F8.2, 5H WITH, 14,12H DEGREES OF ,
*7HFREEDOM / 33H 5, 1 AND 0.1 PER CENT POINTS ARE,
*F7.1, 1H,, F7.1, 5H AND , F7.1, 13H RESPECTIVELY)
GO TO 912
910 *WRITE(6,969)CHISQ,L
969 FORMAT(14H0CHI SQUARED =, F8.2, 5H WITH, 14, 12H DEGREES OF ,
*4HFREEDOM (REFER TO STATISTICAL TABLES))
C FIND POINTS WHICH DEVIATE SIGNIFICANTLY FROM CURVE -----
912 J=0
DO 913 I=1,P
IF(3.6-DABS(Z(I)))914,913,913
914 J=J+2
C(J-1)=I-1
C(J)=Z(I)
IF(J-200)913,916,916
913 CONTINUE
IF(J)915,915,916
915 *WRITE(6,971)
971 FORMAT(47H0NO POINTS DEVIATE SIGNIFICANTLY FROM THE CURVE)
GO TO 917
916 *WRITE(6,972)(C(I),I=1,J)
972 FORMAT(47H0THE COUNTS FOR THE FOLLOWING CHANNELS DEVIATE ,
*28HSIGNIFICANTLY FROM THE CURVE //
*(2H ,5(1H(,F4.0,1H,,F6.2,4H) )))
IF(J-200)917,918,918
918 *WRITE(6,976)
976 FORMAT(9H0ETCETRA )
C --- PLOT RESIDUAL DEVIATIONS ON LINE PRINTER -----
917 *WRITE(6,980)
980 FORMAT(1H1)
AA=P
H=100./AA

```



```

FA=3.5
DO 923 I=1,P
IF(FA-DABS(Z(I)))922,923,923
922 FA=DABS(Z(I))
923 CONTINUE
C   ROUND OF FA
FB=FA*10.+1.
FB=0.1*AIINT(FB)
FA=FB
G=0.04*FA
U=FA+0.5*G
UU=-U*U
Q=(75./FA)+0.5
C   THE FOLLOWING LOOP PRINTS ONE LINE OF THE PLOT AT ATIME ----
DO 925 LL=1,51
L=LL-26
U=U-G
SYM=SPACE
ZZ=0,
IF(IABS(L)-25)926,927,926
927 SYM=PLUS
ZZ=U+0.5*G
926 IF(IABS(L)-Q)928,929,928
929 SYM=MINUS
ZZ=SIGN(3.,U)
C   SET UP A LINE OF CHARACTERS SYM. IF Z(I) LIES BETWEEN U AND UU.
C   OVERWRITE WITH THE LAST DIGIT OF I-I
928 C(I)=PLUS
C(101)=PLUS
DO 930 I=2,100
930 C(I)=SYM
X=0.
DO 932 I=1,P
X=X+1.
IF(Z(I)-U)932,935,935
935 K=X*H+1.5
J=MOD((IABS(I-1)+9),10)+1
C(K)=CHAR(J)
Z(I)=UU
932 CONTINUE
C   PRINT LINE
IF(SYM.EQ.SPACE.AND.L.NE.0) GO TO 936
WRITE(6,973)ZZ,(C(K),K=1,101)
973 FORMAT(1H , F7,1,2X,101A1)
GO TO 925
936 WRITE(6,974)(C(K),K=1,101)
974 FORMAT(10X, 101A1)
925 CONTINUE
C   PRINT CAPTION
WRITE(6,975)
975 FORMAT(1H0,22X,39HPLOT OF RESIDUAL DEVIATION (IN STANDARD,
*36H DEVIATION UNITS) VS. CHANNEL NUMBER / 28X,
*45HALL BUT ONE OR TWO POINTS SHOULD LIE BETWEEN ,
*20HTHE HORIZONTAL LINES)
C   ----- PRINT DATA AND CALUCULATED VALUE (C) -----
X=0.
DO 950 I=1,P
X=X+1.
FA=B(1)*(1,+X*(B(2)+X*B(3)))

```

```

950 Z(I)=100,-100,*Y(I)/FA
    WRITE(6,951)
951 FORMAT(1H1,24HDATA(PERCENT)-ABSORPTION)
    WRITE(6,952)(Z(I),I=1,P)
952 FORMAT(1H ,7X,10F12.5)
    WRITE(6,953)
953 FORMAT(1H1,27HTHEORETICAL VALUES(PERCENT))
    WRITE(6,954)(F(I),I=1,P)
954 FORMAT(1H ,7X,10F12.5)
C   PRINT VARIANCE-COVARIANCE MATRIX   ----
    WRITE(6,955)
955 FORMAT(27H1VARIANCE-COVARIANCE MATRIX)
    DO 908 J=1,V
908  WRITE(6,967)(COV(I,J),I=1,J)
967  FORMAT(1H0,1P10E12,3/ (1H , 1P10E12,3))
C   -----
    RETURN
    END

C   -----
    SUBROUTINE XYPLOT(AA,BB,CC,DD)
    DIMENSION Y(1024),F(1024),Z(1024),B(28)
    DOUBLE PRECISION Y,F,Z,B,PI,AA,BB
    INTEGER P,V,V1
    COMMON Y,Z,F,P,PI,V,V1,B
    PP=P
    A=AA
    AB=BB
    ZMAX=0.
    ZMIN=0.
    DO 10 I=1,P
    IF(ZMAX.LT,Z(I))ZMAX=Z(I)
    IF(ZMIN.GT,Z(I))ZMIN=Z(I)
10  CONTINUE
    MAX=ZMAX+1.
    MIN=ZMIN-1.
    COEF=A/(MAX-MIN)
    DO 11 I=1,P
    Z(I)=-Z(I)*COEF
    F(I)=-F(I)*COEF
11  CONTINUE
    CALL PLOT(30.,-200.,-3)
    CALL PLOT(50.,50.,-3)
    CALL AXISB(MAX,MIN,A,AB,PP)
    DO 12 I=1,P
    X=I
    X=X*AB/PP
    YY=F(I)
    CALL PLOT(X,YY,2)
12  CONTINUE
    CALL PLOT(0.,0.,3)
    DO 13 I=1,P
    X=I
    X=X*AB/PP
    YY=Z(I)
    CALL CIRC1(X,YY,0.3)
13  CONTINUE

```

```

DD=DD*COEF
D=-0.5*DD+Z(10)
X=10.*AB/PP
CALL PLOT(X,D,3)
D=D+DD
CALL PLOT(X,D,2)
IF(CC,EQ,0.) GO TO 100
DO 14 I=V1,V,3
NN=0
YYY=B(I+2)*100.*COEF/B(I)
XXX=BB/PP
XS=B(I)+2.*B(I+1)
XL=B(I)-2.*B(I+1)
DO 15 J=1,P
X=J
IF(X,LT,XL) GO TO 15
IF(X,GT,XS) GO TO 15
NN=NN+1
C1=2.*(X-B(I))/B(I+1)
C2=2./(1.+C1*C1)
C3=C2/(P1*B(I+1))
YY=-C3*YYY
X=X*XXX
IF(NN,EQ,1) GO TO 16
CALL PLOT(X,YY,2)
GO TO 15
16 CALL PLOT(X,YY,3)
15 CONTINUE
14 CONTINUE
100 CALL PLOT(0.,0.,3)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE AXISB(M1,M2,AA,BB,P)
IF(M1,LT,5) GO TO 1
IF(M1,LT,10) GO TO 2
ZY=2.
GO TO 3
2 ZY=1.
GO TO 3
1 ZY=0.5
3 ZX=20.*BB/P
CALL PLOT(0.,AA,2)
CALL PLOT(0.,0.,3)
YM1=M1
YM2=M2
Y0=AA*YM1/(YM1-YM2)
Y1=AA-Y0+20.
CALL PLOT(0.,Y0,-3)
CALL PLOT(BB,0.,2)
CALL PLOT(0.,Y1,3)
CALL PLOT(BB,Y1,2)
X1=0.
4 CALL SYMBOL(X1,Y1,2.,13,0.,-1)
X1=X1+ZX
IF(X1,GT,BB) GO TO 5
GO TO 4

```

```
5 YH=0.,  
  YL=-1.,  
  XL=-8.  
6 CALL SYMBOL(-1.,YL,2.,1H-,0.,1)  
  CALL NUMBER(XL,YL,2.,YH,0.,1)  
  YH=YH+ZY  
  YL=YL-ZY*AA/(YM1-YM2)  
  IF(YL.LT,-Y0) GO TO 100  
  GO TO 6  
100 CALL PLOT(0.,0.,3)  
  RETURN  
  END
```